Untersuchungen über Ferrosilizium

Von der
Königlichen Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplomingenieur Maximilian Freiherr von Schwarz
aus Itzling bei Salzburg.

Referent:	Korreferent:
Professor	Geheimer Hofrat
Dr. Wilhelm Muthmann	Professor Dr. Konrad Oebbeke

Tag der Annahme der Dissertation: 26. November 1912.

Untersuchungen über Ferrosilizium

Von der
Königlichen Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplomingenieur Maximilian Freiherr von Schwarz
aus Itzling bei Salzburg.

Referent:	Korreferent:
Professor	Geheimer Hofrat
Dr. Wilhelm Muthmann	Professor Dr. Konrad Oebbeke

Tag der Annahme der Dissertation: 26. November 1912.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort 5
Bedeutung des Wortes: „Ferro-Silizium“ 7
Literatur über Ferrosilizium und Silizium 8
Über die Herstellung der Eisen-Silizium-Legierungen 24
Versuche mit dem Merkschen Ofen 27
Schmelzversuche mit elektrisch erhitzten Kohlerohren 30
Ausführung der Schmelzen im Transformator-Tiegel-Schmelz-Ofen, System Helberger 32
Analyse des Ferrosiliziums 35
Ausführung der Analysen 43
Aufschließen durch Ätzalkalischmelze im Nickeltiegel 46
Untersuchung über die Oxydierbarkeit von Ferrosilizium 50
Über das spezifische Gewicht von Ferrosilizium 55
Ausführung der Dichtebestimmungen 58
Dichtebestimmungen mit dem Pyknometer 65
Versuche mit dem Volumenometer 67
Bestimmung der Leitfähigkeit 72
Experimenteller Teil 73
Die mikrographische Untersuchung der Legierungen 84
Bemerkungen zu den einzelnen Schliffen 84
Mikroskopische Untersuchung von technischem Ferrosilizium 88
Über die Kristallographie der Eisensilizide 89
Über die Härte der Eisensiliziumlegierungen 91
Experimentelles 92

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0028

Vorwort.

Untersuchungen über die Dichte von Mineralien hatten die Anregung zu dieser Arbeit gegeben. Obwohl schon verschiedene Angaben über die Dichte von Eisensiliziumlegierungen vorlagen, so schien es mir doch noch wertvoll, die obwaltenden Verhältnisse genau zu prüfen. Im Verlaufe der Arbeit wurden einzelne Analysenmethoden miteinander verglichen und auch einige, der heute schon so umfangreichen Literaturangaben über Ferrosilizium, nachgeprüft. Die für die Untersuchung nötigen Legierungen stellte ich selbst her; es war so verhältnismäßig leicht, sie in Stangenform zu bringen und auf die elektrische Leitfähigkeit zu prüfen. Hierbei, wie auch aus den Resultaten der Dichtebestimmungen hoffte ich Anhaltspunkte für die Existenz von einzelnen Eisensiliziden gewinnen zu können. Außerdem ergab sich noch Gelegenheit, die Härte und Mikrostruktur der verschiedenen Legierungen zu prüfen und eine kurze Untersuchung über die Oxydierbarkeit des Ferrosiliziums auszuführen.

Die nachstehende Arbeit wurde größtenteils im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt. Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann und Herrn Professor Dr. Johann Hofer, möchte ich auch an dieser Stelle für das wohlwollende Interesse, mit dem sie den Gang der Arbeit verfolgt haben, meinen ergebensten Dank aussprechen. Die Dichtebestimmungen und Mikrophotogramme wurden im mineralogischen Laboratorium hier ausgeführt, deren Vorstand, Herrn Geheimrat Professor Dr. Konrad Oebbeke, meinem verehrten Lehrer, ich auch jetzt für das liebenswürdige Ent-

gegenkommen meine Dankbarkeit bezeugen möchte. Der größte Teil der Schmelzen wurde im Fabriklaboratorium der Firma Hugo Helberger in München bewerkstelligt, wofür ich diesem auch hier, meinen Dank auszusprechen, nicht versäumen möchte. Ebenso sei der Generaldirektion der Eisenhüttengewerkschaft in Witkowitz dankbar gedacht, welche mich durch Überlassung von Proben in liebenswürdiger Weise unterstützt hatte.

Bedeutung des Wortes: „Ferro-Silizium".

Unter Ferrosilizium oder Kieseleisen ist eine Legierung von Eisen mit wechselnden Mengen von Silizium[1]) zu verstehen, welche erhalten wird, wenn man Eisen mit Kohlenstoff und Siliziumdioxyd niederschmilzt. Die Aufnahme an Silizium ist von der Temperatur (und Mengeverhältnissen u. a.) abhängig. Anfänglich wurde Ferrosilizium im Hochofen hergestellt mit einem Gehalte von etwa 14% Silizium (zirka 20% als Höchstwert). Heute wird viel sogenanntes hochprozentiges Ferrosilizium im elektrischen Ofen gewonnen und weist meist einen Gehalt von 25—30, 45—55 oder 75—80% Silizium auf; in neuester Zeit werden auch Produkte mit 90% Silizium und darüber hergestellt, die man wohl schon besser zum technischen Silizium rechnet.

Um den Begriff „Ferrosilizium" festzulegen, wurde von Donath und Haissig[2]) angeraten, diese Bezeichnung für Eisensiliziumlegierungen von mehr als 5% Siliziumgehalt anzuwenden. Nach W. Pick und W. Conrad[3]) ist unter Siliziumeisen ein Roheisen mit mehr als 5% Silizium zu verstehen; dieses Siliziumeisen wird besonders im Handel häufig als Ferrosilizium bezeichnet. Nach Ledebur (Handbuch der Eisenhüttenkunde, 386) sollte man bei kleinerem Siliziumgehalt nicht die Bezeichnung „Ferrosilizium", sondern „Siliziumeisen" anwenden, da bei demselben das Eisen vorwiegt und dem Erzeugnisse seine metallische Eigenart verleiht. Richtig ist der Name dagegen für hochprozentiges Siliziumeisen, dessen Wert durch seinen Siliziumgehalt bedingt wird.

Der Name „Ferrosilizium" stammt von Shepard[4]), wel-

---

[1]) Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie von Graham Otto 1889, II, 735.

[2]) Stahl und Eisen 17, 670. Ch. Z. 1897, II, 717.

[3]) Die Herstellung von hochprozentigem Ferrosilizium 1909, 1.

[4]) Sill. Americ. Journal (2) 28, 259. Liebig und Kopp, Jahresberichte 1859, 837. Auch W. Pick und W. Conrad a. a. O. 2.

cher ihn als Bezeichnung für eine Siliziumeisenlegierung (11,01% Si 87,28% Fe) vorschlug, die ein von ihm untersuchter Meteorit aufwies.

Logisch wäre das Wort Ferrosilizium eigentlich nur für das Eisensilizid Fe_2Si anzuwenden, indem das Eisen wirklich zweiwertig auftritt und somit diese Bezeichnung verdient. In der Literatur wird dies nicht berücksichtigt, sondern man bezeichnet als Ferrosilizium jede Legierung zwischen Eisen und Silizium.

Literatur über Ferrosilizium und Silizium.

Siliziumhaltiges Roheisen ist sicherlich schon im Mittelalter hergestellt worden, in jener Zeit, wo man gelernt hatte, Roheisen durch einen Hochofenprozeß aus den Erzen zu erschmelzen. Jedoch die erste sichere Erkennung eines Siliziumeisens erfolgte erst im Jahre 1810 durch Berzelius[5]), als er Eisenspähne mit Kohlenstaub und Kieselsäure heftig erhitzte; die so erhaltenen Reguli hinterließen bei der Analyse 3,5, 6 und 19% ihres Gewichtes an Kieselsäure. Strohmayer[6]) erhielt in ähnlicher Weise verschiedene Reguli von Siliziumeisen mit 2,2 bis 9,3% Si, deren spezifisches Gewicht er von 6,7777 bis zu 7,3241 bestimmte; (die siliziumreichen waren spezifisch leichter!). Zu erwähnen ist noch, daß ihm schon der hohe Kohlenstoffgehalt der Produkte (bis zu 5,4%) und deren schwere Löslichkeit in Säuren aufgefallen war.

Das Element „Silizium" wurde erst von Berzelius im Jahre 1822 in amorpher Form dargestellt; er nannte es „Kiesel", ein Name, der sich allerdings nicht eingebürgert hat.

Das Chemische Zentralblatt[7]) bringt erst im Jahre 1854 (Seite 368) eine Notiz, welche hier zu erwähnen ist. George Gore gibt ein Rezept an, nach welchem man durch Elektro-

[5]) Gilberts Annalen 1810, Neue Folge VI, 89.

[6]) Gilberts Annalen 1811, 38, 32.

[7]) Ch. Z., hier so abgekürzt, diente hauptsächlich zu der nachfolgenden Zusammenstellung.

lyse aus Kaliummonosilikat (40 Gran in 1 Unze Wasser gelöst) auf blankem Kupferblech einen silberweißen Niederschlag von Silizium erhalten soll. Es muß hier wohl eine Irrung vorliegen. Bemerkenswert ist auch, daß Chenot[8]) beim Zusammenpressen von Metallschwämmen Explosionen beobachtet haben will; auch 3 g Silizium explodierten donnerartig, als er sie mit 300 Atmosphären komprimierte.

F. Wöhler[9]) gibt eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Silizium an; er fand es zu 2,49, während Harmensig 2,493 angibt.

H. St. Claire Deville und H. Caron[10]) erwähnen in ihrer Arbeit über Silizium und Metallsiliziüre, daß „Silizium mit Eisen eine Art leicht schmelzbaren Stahles gibt, der mit dem gewöhnlichen Kohlenstoffstahl mehrere Eigenschaften gemein hat." Die erste umfassende Arbeit über Eisensilizide stammt von H. Hahn[11]) aus dem Jahre 1863. Er erwähnt, daß Richter[12]) in einem kristallisierten Eisen Silizium aufgefunden hätte; es scheint jedoch Siliziumeisen gewesen zu sein. Hahn gibt 3 Methoden an, Eisensilizide zu gewinnen.

1. Durch Schmelzen von Kieselfluornatrium mit Natrium, Gußstahl und Kochsalz; dabei wird ein harter, spröder, auf dem Bruche weißer Regulis erzielt, mit blätterig-kristallinischem Gefüge; er ist magnetisch. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 17° 7,018. Der Regulus wird von konzentrierter Salzsäure nur schwer angegriffen. Er enthielt 10,093% Si und 0,884% C.

2. Eisenchlorürchlornatrium, Silizium und Natrium werden mit Flußspat geschmolzen; dabei ergibt sich ein homogener, weißer und spröder Regulus von $d_{23,0} = 6{,}611$. Dieser war schwächer magnetisch als Nr. 1 und wurde von Salzsäure leichter angegriffen. Er enthielt etwa 20,2% Si (Fe_2Si würde

[8]) C. R. T. XL, 969. Ch. Z. 1855, 400.

[9]) Nachrichten v. d. Gesellschaft d. Wiss. z. Göttingen 1856, 39—44. Ch. Z. 1856, 140—143.

[10]) L'Institut 1857 No. 1221, 253—254. Ch. Z. 1857, 637.

[11]) Über die beim Lösen des Roheisens entstehenden Produkte. Annal. d. Ch. und Pharm. B. 129, 57. Ch. Z. 1864, 517.

[12]) Berg- und Hüttenm. Jahrs. Leoben usw. 1861.

20,0% Si verlangen). Durch Behandlung dieses Produktes mit Salzsäure, Flußsäure und Schwefelsäure erhielt Hahn eine kleine Menge (1,732% der angewendeten Substanz) Kriställchen, die selbst durch Glühen im Sauerstoffstrome nicht veränderlich waren. Die Analyse (Aufschließung mit Natriumkarbonat und Bestimmung des Siliziumdioxydes) ergab ein Atomverhältnis von Silizium zu Eisen nahe der Formel $FeSi_2$ (2,09 Si : 1,05 Fe).

3. Eisenchlorürchlornatrium, Kieselfluornatrium und Natrium ergaben beim Niederschmelzen graue bis hell-bronze-braune, spröde Reguli von $d_{19,0} = 6{,}239$; sie waren nur feinst gepulvert in Salzsäure löslich. Die Analyse ergab 31,4% Si und 68,6% Fe, wofür in Dammers Handbuch die Formel $8\,FeSi + Fe_2Si$ angeführt wird, eine Lösung, die Hahn auch schon vermutet hatte.

Hahn hat somit die 3 Eisensilizide:

Fe_2Si mit 79,78% Eisen und 20,22% Silizium
$FeSi$ mit 66,36% Eisen und 33,63% Silizium
$FeSi_2$ mit 49,67% Eisen und 50,33% Silizium

aufgefunden, deren Existenz später bestätigt wurde. (Der Berechnung wurden die Atomgewichte der I. A. K. von 1909 zugrunde gelegt.)

C. A. Winkler[13]) berichtet im Jahre 1864, daß er durch Glühen von Kryolith mit Quarz und Aluminium Silizium von $d = 2{,}194$ bis 2,197 hergestellt habe. Er wiederholte auch die Deville-Caronschen Versuche — „es sollte sich Eisen mit Silizium zu Stahl und Gußeisen ähnlichen Massen verbinden" —, Winkler konnte aber keine geschmolzenen, sondern nur zusammengesinterte Produkte erhalten. Auf Zusatz von Aluminium zu den Schmelzen bekam er Reguli von Speißfarbe, die aber außer Eisen und Silizium noch 12 bis 15% Aluminium enthielten.

Aus dem Jahre 1865 stammt ein Bericht von Franz Ullik[14]) über die Darstellung des Siliziums auf elektrischem Wege.

[13]) Journ. f. prakt. Ch. 91, 193. Ch. Z. 1864, 774.
[14]) Sitz.-B. d. Wiener Ak. 52, 115. Ch. Z. 1865, 1045.

Etwa zur selben Zeit berichtete Phipson[15]) über die verschiedenen Zustände des Siliziums im Gußeisen und dessen Einfluß auf die Bessemerstahlerzeugung. Er erwähnt, Siliziumeisen sei deshalb schädlich, weil es sich erst verflüssigt, wenn es vollständig in Silikat verwandelt sei, wozu solche Mengen Luft erforderlich seien, daß dadurch große Verluste an Metall eintreten.

Auch auf die Notiz von Dr. List[16]) „über das Verhalten des Siliziums beim Frischen des Roheisens" ist hier hinzuweisen.

L. Troost und P. Hautefeuille[17]) teilen im Jahre 1870 mit, daß die Umwandlung von amorphem Silizium in kristallisiertes unter Wärmeentwicklung erfolgt; fernerhin, daß geschmolzenes Silizium dieselbe Dichte habe wie kristallisiertes. Sie geben auch an, daß sich Silizium in einer Mischung von Flußsäure mit Salpetersäure löst und erwähnen das Verhalten von Silizium gegen Chlor.

J. Snelus[18]) sucht 1871 Aufklärung zu geben, in welchem Zustande Kohlenstoff und Silizium im Eisen und Stahle vorhanden sind.

E. H. Morton[19]) behauptet (im Jahre 1874), daß das Silizium im Roheisen chemisch gebunden ist und nicht mechanisch demselben beigemengt sei.

L. Troost und P. Hautefeuille[20]) berichten kurz darnach über kalorimetrische Untersuchungen von Verbindungen des Siliziums mit Eisen und Mangan.

Im Jahre 1878 beschäftigten sich Koninck und Ghilain[21]) damit, den Zustand aufzuklären, in dem Silizium im Bessemerstahle vorhanden ist.

Das nächstfolgende Jahr bringt einen Bericht von J. L.

---

[15]) C. R. 60, 1030. 62, 803. Ch. Z. 1865, 764. 1866, 750.
[16]) Z. d. V. d. Ing. 9, 380. Ch. Z. 1866, 590.
[17]) Ch. Z. 1870, 145 und 202.
[18]) Journ. of the Iron a. Steel Inst. 1871, 28. Ch. Z. 1871, 322.
[19]) Chem. N. 29, 107. Ch. Z. 1874, 291.
[20]) C. R. 81, 264. Ann. Chim. Phys. (5) 9, 56. Ch. Z. 1875, 609. Ch. Z. 1874, 435. Ch. Z. 1877, 34.
[21]) B.- u. Hütten-Ztg. 37, 252. Ch. Z. 1878, 602.

Smith[22]) über ein „merkwürdiges Silizium - Eisen", dessen Zusammensetzung = 84,02% Fe 15,10% Si 0,60% Graphit ist. Es enthielt Spuren von Mangan, besaß die Farbe des Platins, war brüchig und hatte ein spezifisches Gewicht von 6,50. Der Schmelzpunkt des Materials war dem des Gußeisens etwa gleich; beim Erhitzen soll es mit lebhafter Flamme brennen. Schmelzende Alkalien sowie alle Säuren außer Fluorwasserstoffsäure waren ohne Einwirkung auf die Substanz; auch Chlor, Brom und Jod griffen sie fast nicht an.

Biermann[23]) konstatierte als erster (im Jahre 1881), daß Ferrosilizium von günstigem Einfluß sei um blasenfreie Eisensorten zu erzielen.

Kurze Zeit nachher bemerken P. Schützenberger und A. Colson[24]), daß Kohlendioxyd von rotglühendem Silizium aufgenommen wird.

In den Jahren 1885 und 1886 bespricht T. Turner[25]) den Einfluß des Siliziums auf die Eigenschaften des Gußeisens und späterhin mit A. E. Jordan den Zustand des Siliziums im Gußeisen.

Eine merkwürdige Beobachtung aus dieser Zeit stammt von Hautefeuille und Perrey[26]): Silizium sollte sich — bei Gegenwart von Aluminium — schon unter 440° verflüchtigen.

Das Jahr 1887 ist, nach Fr. Gautier[72]) als der Zeitpunkt anzusehen, in dem man die günstige Wirkung, die ein Zusatz von Ferrosilizium auf Eisen auszuüben vermag, richtig erkannte. Biermanns Beobachtung (s. o.) hatte also 6 Jahre gebraucht, bis sie allgemeiner bekannt wurde.

W. Borchers[28]) ist der erste, der Silizium in größerer Menge im elektrischen Ofen aus Quarz und Kohle herstellte.

---

[22]) C. R. 87, 926—929. Ch. Z. 1879, 50.

[23]) B.- u. Hütt.-Ztg. 40, 70—71. Ch. Z. 1881, 430.

[24]) Ch. Z. 1881, 520. C. R. 92, 1508.

[25]) Chem. N. 52, 5. 54, 54. 54, 106. Journ. Chem. S. 47, 902 bis 917. Ch. Z. 1885, 605 und 925. 1886, 107 und 174. 1886, 296.

[26]) Ch. Z. 1885, 479. C. R. 100, 1220

[27]) Das Silizium und das Gießereiroheisen. Oest. Ztg. 35, 275 bis 277 und 295 bis 299. Ch. Z. 1887, 938.

[28]) Elektrometallurgie 1891.

Dieses Reduktionsverfahren wird kurz darnach von H. Moissan[29]) wiederholt und bestätigt.

Im Jahre 1892 berichtet H. v. Jüptner[30]) über den Zustand, in welchem das Silizium im Flußeisen vorhanden sei.

E. Vigouroux[31]) tritt nun mit einer Abhandlung über die Eigenschaften des amorphen Siliziums hervor, das eine Dichte von 2,35 aufweist; es wird von Fluor bei gewöhnlicher Temperatur, von Chlor bei 450° und von Brom bei 500° angegriffen; Sauerstoff wirkt darauf schon bei 400° ein, während sich erst bei 600° damit verbindet. Im Jahre 1895 erfahren wir durch E. Vigouroux[32]) von einer Herstellungsmethode des Siliziums mit Hilfe von Magnesium. Dieses Jahr bringt auch die ersten Arbeiten von H. Moissan[33]) auf diesem Gebiete. Er erhält kristallisiertes Ferrosilizium von der Formel Fe_2Si, durch Schmelzen von Eisen mit Silizium und nachfolgende Behandlung mit Salpetersäure. Fluorwasserstoffsäure greift das Silizid lebhaft, Salzsäure langsam und Salpetersäure gar nicht an. Das spezifische Gewicht bei 22° ist 7,00. Königswasser zersetzt dieses Silizid unter Abscheidung von Kieselsäure.

G. de Chalmot[34]) gelang es im Jahre 1896, mit Hilfe des elektrischen Ofens, aus Holzkohle, Sand und Eisen bis 1 cm große Kristalle von Eisensiliziden herzustellen. Die chemische Zusammensetzung war 25,3% Si und 74,7% Fe; sie entspricht der Formel Fe_3Si_2. Flußsäure greift das Silizid wenig an, aber durch Alkalischmelze ist es leicht aufzuschließen. Das spezifische Gewicht fand er zu 6,36. Er erhielt auch an Silizium reichere Produkte, die sehr spröde und unmagnetisch waren. Das Silizid war von grauer Farbe und besaß kristallinische Struktur. Die Dichte war 4,85 und die Zusammensetzung 46,22% Si, 53,76% Fe (das Silizid $FeSi_2$ müßte 50,26% Si enthalten).

---

[29]) Der elektrische Ofen. Seite 41, 84 und 243.
[30]) Ch. Z. 1892, II, 734.
[31]) C. R. 120, 367. Ch. Z. 1895, I, 628.
[32]) Ch. Z. 1895, I, 419. C. R. 120, 94.
[33]) C. R. 121, 621. Ch. Z. 1895, II, 1149.
[34]) J. Am. Chem. Soc. 17, 923. Ch. Z. 1896, I, 360.

Im gleichen Jahre berichtet G. S. Newth[35]), daß wasserfreie Flußsäure auf kristallisiertes Silizium in der Hitze unter Feuererscheinung einwirkt.

Schon im darauffolgenden Jahre gelang es de Chalmot[36]) durch Behandlung eines 39% Si enthaltenden Ferrosiliziums mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure ein Produkt von der Formel $FeSi_2$ zu erhalten, welches dem von Hahn (a. a. o.) angegebenen, entspricht.

Ad. Carnot und Gontal[37]) führen in einer Abhandlung aus, daß ein, aus einem manganhaltigen Ferrosilizium gewonnenes Eisensilizid der Formel FeSi von Wasser langsam, aber von Alkalien rasch, unter Bildung von Wasserstoff zersetzt wurde; außerdem haben sie Eisensilizide gewonnen, deren Zusammensetzung zwischen Fe_3Si_2 und Fe_5Si_2 liegt.

Im Jahre 1898 beschäftigte sich G. de Chalmot[38]) mit Versuchen über die Einwirkung von Schwefel auf Eisensilizide.

In dieselbe Zeit fallen Untersuchungen von H. v. Jüptner[39]) über die Molekulargröße des im Eisen gelösten Siliziums; auf Grund der Schmelzpunktserniedrigung berechnet er nach der Lösungstheorie, daß das Molekül hier aus sieben Atomen bestehe.

H. Moissan[40]) behauptet, daß Eisen im technischen Kalziumkarbid als Eisenkohlenstoffsilizid vorhanden sei.

Bemerkenswert ist, daß A. Carnot und Gontal[41]) aus Ferrosilizium ein Eisensilizid der Formel Fe_2Si erhalten haben, das im Gegensatz zu H. Moissans Produkt, von verdünnter Salzsäure leicht gelöst werden soll.

P. Lebeau[42]) veröffentlicht im Jahre 1899 ein neues Verfahren zur Herstellung von Eisensiliziden, in dem er angibt,

---

[35]) Ch. Z. 1896, I, 192.
[36]) Am. Chem. J. 19, 118. Ch. Z. 1897, I, 581.
[37]) C. R. 125, 148—152. Ch. Z. 1897, II, 516.
[38]) Am. Chem. J. 19, 118 und 871—877. Ch. Z. 1898, I, 178.
[39]) Öst. B.- u. H.-Ztg. 46, 537. Ch. Z. 1898, II, 854.
[40]) C. R. 127, 457—463. Ch. Z. 1898, II, 988.
[41]) C. R. 126, 1240. Ch. Z. 1898, II, 83.
[42]) C. R. 128, 933. Ch. Z. 1899, I, 1062.

Kupfersilizium mit Eisen zu verschmelzen. Er führt auch an, daß ein Silizid der Formel FeSi tetraedrisch kristallisiert und die Dichte $D_{15} = 6{,}17$ besitzt; es ist härter als Quarz aber weicher als Korund.

Im Jahre 1899 äußert sich G. de Chalmot[43]), daß im 50prozentigem Ferrosilizium Silizium an Eisen vollständig gebunden sei; in mehr als 50% Silizium enthaltenden Produkten soll sich Silizium in kleinen, schwarzen Kristallen ausscheiden, eine Ansicht, die mit Naskes später veröffentlichten Angaben über ein Silizid der Formel $FeSi_3$ nicht übereinstimmt. Nach Chalmot stellt die Verbindung $FeSi_2$ ein ganz unmagnetisches graues Pulver dar. Die Angabe, daß der Schmelzpunkt von Ferrosilizium mit steigendem Siliziumgehalt stetig zunimmt, ist nur teilweise richtig. Er führt die spezifischen Gewichte von 12,25 und 46% Silizium enthaltenden Produkten zu 6,8, 6,36 und 4,85 an. Weiterhin wird bemerkt, daß diese Körper gute Leiter der Elektrizität sind. Sie sind spröde, in Wasser sowohl, als auch an der Luft unveränderlich; die Einwirkung von Alkalien und von Königswasser auf diese Ferrosiliziumproben wurde von Chalmot systematisch untersucht.

Das Jahr 1900 bringt eine neue Darstellungsweise von amorphen Siliziums, die W. Hempel und v. Haasy[44]) angegeben hatten.

Daraufhin beschreibt P. Lebeau[45]) die Herstellung eines oktaedrischen Eisensilizides dem die Formel Fe_2Si zukommen soll; bei einer Härte von zirka 6 beträgt das spezifische Gewicht 6,85, das also mit dem von Moissan angegebenen, gut übereinstimmt. Das Silizid sei in technischen Produkten, mit einem Gehalt von 10 bis 20% Si, aufzufinden. Der Verfasser gibt ferner noch an, durch Verschmelzen von Eisen mit überschüssigem Silizium ein Silizid der Formel $FeSi_2$ in stark glänzenden Kristallen erhalten zu haben; die Dichte bei

[43]) J. Am. Chem. S. 21, 59—66. Ch. Z. 1899, I, 647.

[44]) Z. f. anorg. Ch. 23, 32—42. Ch. Z. 1900, I, 501.

[45]) C. R. 131, 583. 132, 681—683. Ch. Z. 1900, II, 1059. Ch. Z. 1901, I, 870. Ch. Z. 1902, I, 233, 604 und 1267. Ann. Chim. Phys. 25, 5. Bull. Soc. Chim. Paris 25, 534—538.

20° = 5,40 und die Härte des Silizides liegt zwischen dem 4. und 5. Härtegrad. In käuflichen Produkten sollen die Eisensilizide Fe_2Si, FeSi und $FeSi_2$ vorkommen. P. Lebeau tritt auch gegen A. Jouve[46]) auf, der in käuflichem Ferrosilizium die Verbindungen Si_2Fe_3, Si_2Fe_5 und Si_2Fe annimmt. Jouve gibt die Kristallform vom Silizide FeSi als reguläre Tetraeder an und vermutet weiterhin, daß das von de Chalmot erhaltene Silizid $FeSi_2$ ein Gemenge (oder eine Legierung) FeSi mit Silizium sei. „Die Verbindungen der Formeln Fe_3Si_2 und Fe_5Si_2 konnten in kristallisierter Form bisher nicht erhalten werden und es ist die Existenz dieser Verbindungen zweifelhaft. Kristallisiertes Ferrosilizium enthält stets Kohlenstoff", welcher das Silizium vertritt. Der Verfasser gibt allerdings nicht an, in welcher Weise derselbe gebunden ist.

G. Gin[47]) erwähnt (1901) in dem Aufsatze: „Die Gewinnung des Ferrosiliziums mittels Elektrizität", daß bisher die Verbindungen Fe_2Si, Fe_3Si_2, Fe_2Si_2 und $FeSi_2$ bekannt seien und daß man im elektrischen Ofen auch reines Silizium nach dem Verfahren von Scheid darstellen kann.

Im Jahre 1902 äußert P. Lebeau[48]) die Meinung, daß im Gußeisen und Ferrosilizium (mit niederem Gehalte an Silizium) nur ein Silizid der Formel Fe_2Si anzunehmen ist, da der Vorgang: 2 FeSi = Fe_2Si + Si in Metallen eintritt und somit dieses Silizid entsteht. Er findet auch später, daß die Zementierung des Eisens durch Silizium schon bei 950° im Vakuum oder in Wasserstoffatmosphäre vor sich geht[49]).

Ad. Jouve[50]) bestimmte (1902) die magnetischen Eigenschaften von Ferrosilizium - Legierungen bis zu 36% Siliziumgehalt und findet, daß eine aus diesen Werten konstruierte Kurve 2 Knickpunkte (bei 20 und 33% Silizium) aufweist, die rascheren Abfall zeigen; er führt auch an, daß die mag-

[46]) Bull. Soc. Chim. Paris 25, 290—293. Ch. Z. 1901, II, 1037.
[47]) Elektrochem. Z. 8, 148—156. Ch. Z. 1901, II, 1037.
[48]) C. R. 133, 1008—1010. Ch. Z. 1902, I, 233.
[49]) Bull. Soc. Chim. Paris 27, 44. Ch. Z. 1902, II, 604.
[50]) C. R. 134, 1577—1579. Ch. Z. 1902, II, 422.

netischen Eigenschaften eines Produktes zur Feststellung der Zusammensetzung dienen können.

Eine Angabe von Th. Groß[51]) ist vielleicht erwähnenswert, nach welcher durch Elektrolyse von Kieselsäure eine neue, nicht weiter zerlegbare Substanz gewonnen werden kann.

F. Wüst und A. Schüller[52]) finden im Jahre 1903, daß sich 6% Silizium mit 3% Schwefel im Eisen noch gleichzeitig vertragen können, bei einem Gehalte von 20% Silizium jedoch kein Schwefel mehr im Eisen zugegen sein könne, eine Beobachtung, die insoferne von Interesse ist, als man bei hochprozentigem Ferrosilizium keine Verunreinigung von Schwefel (außer vielleicht von Spuren in eingeschlossenen Schlacken u. d. m.) zu befürchten hat.

Auf Grund von analytischen Untersuchungen kommt Theodor Naske[53]) im Jahre 1903 zu dem Ergebnis, daß in dem im Hochofen hergestellten Ferrosilizium ein Silizid der Formel Fe_3Si vorhanden sei. Bei Gegenwart von Mangan vertritt dieses teilweise das Eisen. Hochprozentiges Ferrosilizium des elektrischen Ofens enthält die Silizide Fe_2Si, $FeSi_2$ und $FeSi_3$; ihr Auftreten hängt von den Mengeverhältnissen und der Bildungstemperatur ab. Sie konstatieren auch die Ausscheidung von im Überschusse zugesetztem Silizium in elementarer Form. Dieses soll weder von Schwefel noch lösenden Agenzien angegriffen werden.

Im Jahre 1904 veröffentlichte Th. Backer[54]) eine Arbeit über den Einfluß von Silizium auf die Eigenschaften von Legierungen desselben mit Eisen. Zu seinen Versuchen dienten Legierungen bis zu einem Siliziumgehalt von 11%. Er studierte besonders die magnetischen Eigenschaften, die Zähigkeit und untersuchte sowohl die pyrometrischen Eigenschaften, als auch das mikroskopische Gefüge der Legierungen.

Die Versuche R. Ambergs[55]), Ferrosilizium aus Pyrit und

---

[51]) Elektrolytische und chemische Versuche über Silizium. Elektr. Ztschr. 9, 99—101. Ch. Z. 1902, II, 686.

[52]) Stahl und Eisen 23, 1128—33. Ch. Z. 1903, II, 1219.

[53]) Chem. Ztg. 27, 481—484. Ch. Z. 1903, II, 147.

[54]) Stahl und Eisen 24, 514—519. Ch. Z. 1904, II, 164.

[55]) Stahl und Eisen 24, 394—396. Ch. Z. 1904, I, 1302.

Sand herzustellen, fallen ungefähr in dieselbe Zeit; diese sind nicht von gewünschtem Erfolge.

Leon Guillet[56]) berichtet im folgenden Jahre über die Eigenschaften und Konstitution des Siliziumstahles. Bis zu 5% Silizium bleibt die Struktur des Kohlenstoffstahles erhalten; in dem Intervall von 5 bis 7% Silizium soll neben Perlit auch Graphit auftreten und bei höher silizierten Produkten ist der Kohlenstoff nur mehr als Graphit vorhanden. Nebenbei sollen sich hier weiße Stellen vom Silizide Fe_2Si und kristallisierte Einschlüsse von reinem Eisensilizid der Formel FeSi bemerkbar machen.

Im selben Jahre wollen H. Moissan und F. Siemens[57]) eine in Fluorwasserstoffsäure lösliche Modifikation des Siliziums gefunden haben, deren spezifisches Gewicht dem der gewöhnlichen Form gleich sein soll. Die neue Modifikation soll gelbliche, wenn genügend dünn, so durchscheinende Blättchen darstellen.

Im Jahre 1905 veröffentlichten W. Guertler und G. Tammann[58]) eine umfassende Arbeit über das System Fe—Si, in der sie auch ein Zustandsdiagramm mitteilen, das sie mit reinen Materialien aufgenommen haben. Von 0 bis 33 Atomprozente Silizium haben sie eine fortlaufende Reihe von Mischkristallen gefunden, die Eisen mit dem Silizid Fe_2Si bildet. Die Abkühlungskurve einer 33 Atomprozent Silizium enthaltenden Schmelze zeigt eine chemische Verbindung an deren Formel Fe_2Si ist. Die Mikrostruktur der Reguli bestätigt diese Resultate und zeigt auch das bei etwa 34,7 Atomprozent Silizium vermutete Eutektikum. Bei steigendem Siliziumgehalt erscheint ihnen das Auftreten einer Verbindung der Formel FeSi höchst wahrscheinlich. Für die Existenz der Verbindungen Fe_3Si, Fe_3Si_2, Fe_5Si_2, $FeSi_2$ und $FeSi_3$ lassen sich im Diagramm keine Anhaltspunkte gewinnen. Zur Auffindung der Verbindung Fe_3Si_2 scheinen die bei diesen Versuchen angewendeten Mengen zu geringe gewesen zu sein, denn de

[56]) C. R. 137, 1052. Ch. Z. 1904, I, 405.

[57]) Bull. Soc. Ch. Paris 31, 1015. C. R. 138, 1299—1303. Ber. Deut. Chem.-Ges. 37, 2540—2544. Ch. Z. 1904, II, 81.

[58]) Z. f. anorg. Chem. 47, 163—179. Ch. Z. 1905, II, 1488.

Chalmot und auch Pick führen an, obige Verbindung nur beim langsamen Erkalten von 100 bis 500 kg schweren Massen gefunden zu haben. Die Verbindung Fe_5Si_2 scheint fraglich; sie dürfte wohl als eine Mischung aufzufassen sein. Was die Verbindung $FeSi_2$ anbelangt, so scheinen deren Bildungsbedingungen ähnlich denen des Silizides Fe_3Si_2 zu liegen, so daß es nicht abnorm erscheint, daß das Diagramm dafür keine Anhaltspunkte gewährt. Leider haben die Autoren keine genauen Angaben über die spezifischen Gewichte der einzelnen Legierungen gemacht; es läßt sich nur aus den angeführten Gewichten und Volumen der Reguli ersehen, daß die Abnahme der Dichte mit zunehmenden Siliziumgehalt eine stetige ist. Die Angreifbarkeit der Legierungen durch Laugen nimmt mit steigendem Siliziumgehalt zu, während für die Säuren das umgekehrte Verhältnis statt hat. Mit der Zunahme des Eisengehaltes wird die Härte geringer. Die eigentümliche Stellung der Verbindung Fe_2Si „als Endglied einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen", ist von den Autoren betont worden.

Em. Vigouroux[59]) gewinnt (1906) die Verbindung Fe_2Si durch Einwirkung von $SiCl_4$ auf rotglühendes Eisen. Dies erfolge nach der Gleichung: $SiCl_4 + 4Fe = Fe_2Si + 2FeCl_2$. Auch bei Anwendung von Temperaturen bis zu 1100° sollten sich keine höher silizierten Produkte erreichen lassen.

Noch in demselben Jahre berichtete B. L. Vanzetti[60]) über einen Fall der Bildung von Eisensiliziden im elektrischen Ofen. Bei 16 Proben war die Dichte zwischen 5,76 und 6,29. Vier dieser Produkte hatten eine Zusammensetzung, die ungefähr der Formel FeSi entsprechen würde. Bei zwei Proben war ein Eisengehalt von rund 80,4% gefunden worden, so daß hier ein Silizid der Formel Fe_2Si vorliegen würde. Metallkügelchen, die er durch stärkeres Erhitzen herstellte, wiesen keine konstante Zusammensetzung auf; ihr spezifisches Gewicht schwankte zwischen 3,96 und 5,54.

„Über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Ge-

[59]) C. R. 141, 828. Ch. Z. 1906, I, 123—124.
[60]) Gas. chim. ital. 36, I, 498—513. Ch. Z. 1906, II, 830.

wicht und dem Siliziumgehalt im Ferrosilizium," sind von J. Rothe[61]) im Jahre 1907 eingehende Untersuchungen veröffentlicht worden; besonders weil es vom zolltechnischen Standpunkt aus von Bedeutung ist, den Siliziumgehalt des Handelsferrosiliziums möglichst einfach ermitteln zu können. Die Ermittlung der spezifischen Gewichte von gepulverten Proben erfolgte mit einem Pyknometer, wobei als Flüssigkeit Alkohol zur Anwendung kam. Der Unterschied der Dichten von Ferrosiliziumproben von 22,8 bis 29,0% Silizium betrug nur 0,11, so daß der Änderung von 1% des Siliziumgehaltes nur etwa eine von 0,02 des spezifischen Gewichtes entspräche. Dieser abnorme Verlauf der Dichtekurve scheint mir bemerkenswert. Wie der Verfasser schon hervorhebt, dürfte der Einfluß von anderen, im Ferrosilizium als Verunreinigung vorkommenden Stoffe auch von Einfluß auf das spezifische Gewicht sein; trotzdem hat er sich damit begnügt, Proben, ganz verschiedener Provenienz, miteinander zu vergleichen. Er kommt deshalb zu der Ansicht, daß eine gewichtsanalytische Bestimmung des Siliziums im Ferrosilizium, unbedingt einer Ermittlung desselben mit Hilfe einer Dichtebestimmung, in allen Fällen vorzuziehen sei.

Im Jahre 1908 äußert W. Gouterinann[62]) in einer Arbeit über Eisen - Silizium - Kohlenstoff - Legierungen die Ansicht, daß die Bedeutung der Kristallart Fe_2Si, im Gegensatze zur Auffassung Guertler und Tammanns, nahezu einem gesättigten Mischkristall zukommt, welcher mit der Verbindung FeSi ein Eutektikum bildet. Er findet aber keine Anhaltspunkte, eine einwandfreie Entscheidung treffen zu können, ob diese, oder die Guertler - Tammannsche Auffassung zutrifft, so daß also diese Frage durch die vorliegende Arbeit auch nicht gelöst worden ist. Er behandelt die polymorphen Umwandlungen des Eisens bei Gegenwart von Silizium und gibt davon eine schematische Darstellung. Im wesentlichen behandelte die Untersuchung das ternäre System $Fe — Fe_3C — FeSi$.

---

[61]) Mitt. d. K. Materialprüfungsamtes Groß - Lichterfelde West 25, 51—52. Abt. 5 für allgemeine Chemie. Ch. Z. 1907, I, 1459.

[62]) Ztschr. f. anorg. Ch. 59, 373—413. Ch. Z. 1908, II, 1157.

W. Conrad[63]) bespricht im Jahre 1908 die Fortschritte in der Verwendung großer elektrischer Öfen zur Fabrikation von hochprozentigem Ferrosilizium und macht interessante Angaben.

Im Jahre 1909 veröffentlicht E. Gumlich[64]) eine Arbeit über die Messung hoher Induktionen und macht darin Angaben über physikalische Eigenschaften von Silizium - Eisenlegierungen. Bei niederem Siliziumgehalt nimmt der spezifische elektrische Widerstand proportional zu, doch treten bei höheren Gehalten an Silizium (5,4 und 8,3%) Abweichungen vom linearen Gang der Kurve auf.

E. Wilke - Dörfurt[65]) äußert sich im selben Jahre über das sogenannte amorphe Silizium von Hempel und von Haasy und erklärt auch einige Literaturangaben.

Die hohe Säurebeständigkeit des im elektrischen Ofen hergestellten Ferrosilizium dürfte nach der Ansicht A. Lissners[66]) einen Ersatz für Platin - Abdampfgeräte bilden, wenn nicht dessen Sprödigkeit seine Verwendbarkeit zu Geräten der chemischen Großindustrie ausschließen würde.

Im Jahre 1910 machte Le Grenet[67]) Studien über die Zementierung von Siliziumstahl.

Etwa gleichzeitig veröffentlichten L. Weiß und Th. Engelhardt[68]) eine Arbeit über die Stickstoffverbindungen des Siliziums, in der sie eine Reihe genauer Werte über das spezifische Gewicht kristallisierten Siliziums anführen.

Ch. Schools[69]) untersucht (1910) den Einfluß des Siliziums auf die maximale Löslichkeit von Eisenkarbid in γ Eisen auf thermischem und mikrographischem Wege und bestätigt einen Teil der von Gontermann schon früher gewonnenen Resultate.

---

[63]) Stahl und Eisen 28, 793—800. Ch. Z. 1908, II, 268.
[64]) Z. f. Elektrochemie 15, 597—599. Ch. Z. 1909, II, 1441.
[65]) Wallach — Festschrift 671—684. Ch. Z. 1909, II, 1965.
[66]) Öst. Chem.-Ztg. (2) 13, 14—15. Ch. Z. 1910, I, 694.
[67]) C. R. 150, 921. Ch. Z. 1910, I, 1995.
[68]) Z. f. anorg. Ch. 65, 38—104. Ch. Z. 1910, I, 505.
[69]) Metallurgie 7, 644. Ch. Z. 1910, II, 1959.

Ein Jahr später äußerte sich Livio Cambi[70]) über die amorphen Zustände des Siliziums und erwähnt, daß ein von ihm gewonnenes Produkt die Dichte 2,08 besitze; durch Erhitzen soll sich diese, sowie auch die anderen Eigenschaften den von Vigouroux beschriebenen nähern.

Im Jahre 1910 studierten A. Hague und T. Turner[71]) den Einfluß des Siliziums auf reines Gußeisen.

Ebenfalls im Jahre 1911 beobachteten und maßen E. Gumlich und W. Rogowski[72]) den Einfluß von Silizium auf die Permeabilität von Eisenlegierungen bei sehr kleiner Feldstärke.

Die Arbeit von P. Paglianti[73]) über den Einfluß des Siliziums auf die Eigenschaften des Flußeisens konnte nicht mehr berücksichtigt werden, da die vorliegenden Untersuchungen damals schon abgeschlossen waren.

Um einen kurzen Überblick über die große Menge von Literaturangaben — speziell über die Eisensilizide — zu geben, ist nachfolgende Tabelle wiedergegeben, die sich im wesentlichen an die von M. F. Matt[74]) aufgestellte anschließt.

---

[70]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 20, I, 440. Ch. Z. 1911, II, 264.

[71]) Journ. of Iron a. Steel Inst. 1910. Ch. Z. 1911, I, 1330.

[72]) Ann. d. Physik (4) 34, 235—257. Ch. Z. 1911, I, 782.

[73]) Metallurgie 9, 217—230.

[74]) Dissertation, Stuttgart 1911: „Über die Herstellung von Ferrosilizium."

Übersichtstabelle der Eisensiliziumverbindungen.

Formel	Beobachter	Ausgangsmaterial	Isoliermittel	Aussehen	Dichte	Härte	Löslichkeit	Stufenförmiger Überg.	Atom % Fe	Atom % Si	Gewichts % Fe	Gewichts % Si	Bemerkungen
Fe_3Si	Carnot-Gontal	Silicospiegel	verd. H_2SO_4	—	—	—	in allen Säuren außer HNO_3	Widerstandsfähigkeit gegen Säuren nimmt zu ⟶ Weiße Farbe geht in grau, dann blaugrau über ⟶ Magnetismus nimmt ab ⟶ Spezifisches Gewicht nimmt ab ⟶	75,00	25,00	85,55	14,45	Aus manganarmem Material nicht zu erhalten
	Naske	„	„	—	—	—	—						
Fe_2Si	Carnot-Gontal	Manganarmes Ferrosilizium	„	prismatisch	—	—	nur HCl und HF		66,67	33,33	79,78	20,22	Sehr stabile Verbindung
	Osmond	„	Kupferammoniumchlorid	—	—	—	—						Löst sich in Metallen ohne Veränderung
	Hahn	Durch Schmelzen von $FeCl_3$, NaCl, SiO_2, CaF_2 und Na	verd. HCl	—	7,00	—	heiße konz. Laugen						—
	Moissan	Schmelzen von weichem Eisen mit Si (im elekt. Ofen)	verd. HNO_3	—	—	—	Halogene bei Rotglut						—
	Lebeau	Eisen + Kupfersilizit (10 %) geschmolzen	verd. HNO_3 und Sodalösung	—	6,85	6	—						Schmelzpunkt 1200° C
Fe_3Si_2	Valton	Quarz + Fe + C geschmolzen	—	oktaedrisch	—	—	HF, Cl bei Rotglut		60,00	40,00	74,75	25,35	Soll sich nach Gin bei hohen Temperaturen in Fe_2Si und Si zersetzen
	Chalmot	Prod. des elekt. Ofens	sehr verd. HF	—	6,7	—	heiße konz. Laugen						
Fe Si	Tammann Guertler	durch Schmelzen von Fe und Si	kalte Natronlauge	tetraedrisch	—	ca. 7	in HCl wenig		50,00	50,00	66,37	33,63	Zersetzt sich nach $2FeSi \rightarrow Fe_2Si + Si$
	Frémy	$SiCl_4$ auf glühendes Fe	—	—	—	—	F, Cl und Br bei Rotglut						—
	Lebeau	Kupfersilizium mit Fe geschmolzen; auch im techn. Fe Si	verd. HNO_3 und NaOH	—	6,17	7	HF, HCl + HNO_3						—
	Jouve	aus technischen Produkten mit Quarz	—	—	—	—	—						—
$FeSi_2$	Hahn	Regulus von Fe_2Si	verd. HF	—	—	—	konz. HF		33,33	66,67	49,67	50,33	—
	Chalmot	im 39 und 50 prozentigem Ferrosilizium	—	—	—	—	—						—
	Lebeau	Si + Fe geschmolzen	verd. NaOH u. Methylenjodid	—	5,4	4 bis 5	—						—
$FeSi_3$	Naske	in 50 prozentigem Ferrosilizium	HF	—	—	—	unlöslich		25,00	75,00	39,68	60,32	—

Über die Herstellung der Eisen-Silizium-Legierungen.

Die Herstellung von Ferrosilizium durch einen Hochofenprozeß wird heute durch die Erzeugung der hochsiliziumhaltigen Produkte des elektrischen Ofens immer mehr in den Hintergrund gedrängt. Im Handel ist Ferrosilizium und technisches Silizium, von guter Reinheit, schon ziemlich leicht erhältlich.

Die Verfahren zur Darstellung von Ferrosilizium sind derzeit schon genau bekannt und durch eine große Anzahl von Patenten[75]) geschützt, so daß von einer Herstellung aus den Rohmaterialien (hauptsächlich Eisen oder Eisenerze, Quarz- und Kohlenstoff) in dieser Arbeit füglich Abstand genommen werden konnte.

---

[75]) Übersicht der wichtigsten hier in Frage kommenden Patente.
J. Hollway. Engl. Pat. 1465 (von 1877).
Viel. Franz. Pat. 359 042 (K. 8. 7218). Engl. Pat. 24 352.
Ackermann. D. R. P. 94 405.
Scheid. D. R. P. 108 817, 112 800, Engl. Pat. 18 659 (von 1899).
Gin und Ackermann. D. R. P. 139 306, Amerik. Pat. 712 925.
Gin. D. R. P. 143 506, 175 886.
Müller und Baraduc. D. R. P. 210 216, Franz. Pat. 361 950 mit Zusatz 7216, Engl. Pat. 14 093.
de Chalmot. Amerik. Pat. 589 415, 602 975, 602 976, 652 629, 602 632.
Rathenau. D. R. P. 122 266, Amerik. Pat. 676 514.
Borchers - Dorsemagen. D. R. P. 128 535.
Keller. Engl. Pat. 24 235 (von 1901), Amerik. Pat. 882 417.
Straub (Hopkins). D. R. P. 138 808.
Potter. Amerik. Pat. 875 285, 875 672.
Price. Amerik. Pat. 861 224, 873 328, 855 478, Franz. Pat. 390 264.
Bitterfeld, G. m. b. H. D. R. P. 213 721.
Tone. Amerik. Pat. 842 273, 833 427, D. R. P. 174 476.
Knaur - Buck, Jacobs. Amerik. Pat. 648 463.
Chaiot und Hozanna. Amerik. Pat. 680 694.
Homau. Franz. Pat. 332 583.
Bertolus. Franz. Pat. VIII. e. 393 818.
Sinding Larsen. Engl. Pat. 25 408 (1907).
La Cie Générale d'Elektrochimie de Bozel. D. R. P. 200 785.
Ed. Jüngst und R. Mewes. D. R. P. 157 615.
K. A. Kühne. D. R. P. 147 871.
F. Laur. Franz. Pat. XIV. 1, 425 277.

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen waren größere Mengen von Siliziumeisenlegierungen nötig, so daß bei deren Herstellung, die Verwendung von reinstem Silizium, der zu hohen Kosten wegen, ausgeschlossen war. Es wurde deshalb getrachtet, aus möglichst reinen Produkten, wie sie die Technik lieferte, eine Reihe von Legierungen herzustellen, die, wenn zwar auch nicht absolut genaue Werte, so doch wohl gut vergleichbare Resultate bei den Messungen ergeben sollten.

Für die in Aussicht genommenen Untersuchungen war es nötig, Stangen aus den einzelnen Legierungen zu gießen. Zu diesem Zwecke wurde eine Gußform aus 2 Schmiedeeisenplatten angefertigt, deren Maße 24 × 65 × 180 mm waren. Die nebenstehende Skizze zeigt eine dieser Platten. Die Bohrungen von 14,5 mm Durchmesser waren möglichst glatt angefertigt und standen unten durch einen Kanal in Verbindung. Eine davon erweiterte sich oben zu einem 30 mm im Durchmesser haltenden Trichter, dem Einguß. Zwei Zapfen auf der einen und entsprechende Ausnehmungen auf der Gegenplatte ermöglichten leichtes und genaues Aneinanderlegen. Zum Zusammenpressen diente eine kräftige Stahlzwinge mit zwei Schrauben. Zu bemerken ist noch, daß die Form mit Leinöl im Feuer schwarz gebrannt worden war, um ein Festhaften des Gusses zu vermeiden; zur Sicherheit wurde vor jedem Gusse noch ein Überzug von einer Paste aus Graphit und Zylinderschmieröl aufgetragen und mit einem trockenen Lappen fest eingerieben. Wird dieser Überzug zu dick aufgetragen, so ist Gefahr zu Explosionen gegeben, die recht unangenehm verlaufen können und auch meist zum Verluste der Schmelze führen. Beim ersten Versuche war zu reichliche Anwendung von der Graphit - Öl - Paste gemacht worden und bei der dadurch hervorgerufenen Explosion flogen eine Menge, bis 1 cm^3 große Metallkugeln durchs Laboratorium. Späterhin, als diese Isolierschichte nur mehr „hauchartig“ aufgetragen wurde, trat keine Belästigung mehr ein; sie genügte vollständig, um ein Ankleben der Silizium - Eisen-

Gußform.

Legierungen zu verhindern. Die Gußform war so schwer gewählt worden, um ein klein - kristallines Gefüge der Legierungen durch schnelle, gleichmäßige Abkühlung zu erzielen. Auch sollte diese große Masse die Unterschiede bei den einzelnen Schmelzen ausgleichen, die möglicherweise durch die ungleiche Gießtemperatur hätten hervorgerufen werden können.

Zur Orientierung über die zum Schmelzen des Ferrosiliziums nötigen Temperaturen konnten die Angaben von de Chalmot[76]) dienen: Ferrosilizium bis 26% Si kann in gewöhnlichen, bis 32% Si, im Gebläse - Tiegel - Ofen geschmolzen werden; höherprozentiges sei nur im elektrischen Ofen zu schmelzen.

Mit dem Lötrohre war es möglich, ganz feine Splitter von 50prozentigem Ferrosilizium gerade noch zu schmelzen; es hatte sich dabei allerdings stark oxydiert.

Das von Guertler und Tammann[77]) aufgenommene Zustandsdiagramm steht allerdings nicht in guter Übereinstimmung mit de Chalmots Angaben. Nach diesen beiden Autoren sollten 25- und 50prozentiges Ferrosilizium einen Schmelzpunkt von etwa 1360° haben, eine Angabe, die auch mit den technischen Beobachtungen[78]) übereinstimmt, wobei die Praktiker aus Viskosität und der mehr oder minder hellen Weißglut beim Abstechen der Produkte aus dem Ofen die Temperatur der Schmelzen beurteilen. W. Pick und W. Conrad[78]) bemerken, daß bei steigendem Siliziumgehalt (ab 25% Si), insbesondere aber auch bei reinem Silizium die Tendenz zum Einfrieren immer größer wird, während nach dem Diagramm von Guertler und Tammann der Abstich bis 34% Si schwerer, dann aber wieder bei niederer Temperatur zu bewerkstelligen sein sollte. W. Pick und W. Conrad sind daher mit der Angabe Tows[79]) nicht einverstanden, der — in guter Übereinstimmung mit Guertler und Tammann — den Schmelzpunkt

[76]) Journ. of the Am. Chem. Soc. 1899, 21, 59—66. Z. f. Elektrochem. V., 441. Ch. Z. 1899, I, 647. Vergleiche auch W. Pick und W. Conrad a. a. O. 16.

[77]) Z. f. anorg. Ch. 47, 163—179. Ch. Z. 1905, II, 1487.

[78]) W. Pick und W. Conrad a. a. O. 16.

[79]) Elektrochem. and metallurgical Inst. 3, 183 (1905).

des Siliziums zu 1430° angibt. Sie scheinen übersehen zu haben, daß sowohl die Viskosität der Schmelze, als auch deren Wärmeinhalt (bezogen auf das Volumen), mit steigendem Siliziumgehalt, abnimmt und hiermit die Neigung zum Einfrieren beim Abstich größer wird. Diese Vermutung wurde bei den später beschriebenen Schmelzen wiederholt gemacht.

Wie aus obigem hervorgeht, würde für Legierungen bis etwa 30% Silizium ein Gebläse-Tiegelofen zum Schmelzen genügt haben, wenn diese schon im fertigen Zustand vorhanden gewesen wären. Da aber beabsichtigt war, die Reihe der Legierungen auch bis zu höherem Siliziumgehalt herzustellen, so mußte zu einem Ofen gegriffen werden, der höhere Hitzegrade anzuwenden ermöglichte. Anfänglich war ein „Kohlerohrwiderstandsofen" wie ihn Guertler und Tammann zu ihren Versuchen verwendet hatten, ins Auge gefaßt, doch schien seine Größe im Vergleich zu dem Volumen, das zum Guß von Stangen erforderlich war, als zu gering, so daß hiervon Abstand genommen werden mußte.

Versuche mit dem Merkschen Ofen.

Ein Merkscher Ofen (Patent) schien den gestellten Anforderungen zu entsprechen, jedoch ergaben die Versuche, daß er sich nicht besonders eignete, da die Temperaturregulierung sehr schwer, ja beinahe ausgeschlossen ist. Es ist vielleicht von einigem Interesse, die Versuche näher zu beschreiben. Der Merksche Ofen ward von einem Gleichstromdynamo gespeist, das ihrerseits von einem Diesel-Motor (etwa 30 PS.) betrieben wurde; durch Regulierung konnte eine Spannung von zirka 60 bis 130 Volt erzielt werden; außerdem war in unmittelbarer Nähe des Ofens ein regulierbarer Vorschaltwiderstand sowie ein Volt- und Ampère-Meter angeordnet. Der Ofen wurde mit peinlicher Sorgfalt, den Angaben von Merk entsprechend, gefüllt und dann angeheizt. Die zugeführte Strommenge wurde ganz allmählich gesteigert, wie die nachfolgende Tabelle des zweiten Versuches zeigt. Aus diesen

Zahlenreihen ist zu ersehen, daß das Ansteigen der Stromstärke und auch der Temperatur bis zu 35 Minuten ziemlich konstant stattgefunden hatte; von da ab ergab sich aber ein rascher Abfall, bedingt durch Zerspringen der die Heizmasse einschließenden Magnesiateile, ein Übelstand, der sich wohl kaum ganz beseitigen lassen dürfte, solange diese Ringe und Zylinder aus einem Stück angefertigt werden. Beim ersten Versuch war die Heizmasse weniger fest, als hier, eingefüllt worden. Deshalb war der Widerstand so beträchtlich, daß bei einer Spannung von 57 Volt die Stromstärke nur etwa 1—2 Ampère betrug; innerhalb von 15 Minuten wurde die Spannung auf 82 Volt erhöht. Trotzdem war die Stromstärke nur auf 5 Ampère gestiegen. Es wurde daher dieser Versuch als aussichtslos beendet. Zu dem vorher beschriebenen Versuch ward nach dieser Erfahrung die Heizmasse fester eingefüllt. Beim Erhitzen dehnt sie sich, wie auch die Magnesiateile des Ofens, aus und so wird an den verschiedensten Stellen der Kontakt der Heizmasse gelockert; dies erfolgt meist sehr rasch, sogar ruckweise, wie aus nebenstehender Tabelle nach 35 und 51 Minuten zu ersehen ist und erschwert somit den Betrieb des Ofens in ganz beträchtlichem Maße. Öftere Male konnte auch ein Geräusch vernommen werden, was der Zeit des Stromabfalles unmittelbar vorausging

E. Merkscher Ofen, Versuch Nr. 2.

Zeit in Minuten		0	5	10	15	20	25	35	38	42	43	44	49	50,5	51	53	57
Stromverbrauch	Ampère	10	14	18	22	30	33	37	30	20	22	28	43	48	50	37	42
	Volt	30	34	44	48	58	66	72	78	89	85	82	73	75	74	80	80
Temperatur		—	—	—	—	650	850	1150 *)	1000	1200	1400	—	1600	—	1500	—	1700

Bemerkung: *) Nur an einzelnen Stellen des Erhitzungsgefäßes.

und wohl auf das Zerspringen der Magnesiateile zurückzuführen ist, die sich auch tatsächlich beim Auseinandernehmen des Ofens als gebrochen erwiesen. Es waren dabei Spalten bis zu 2,5, ja 3 mm zu konstatieren. In diese Spalten waren teils Heizmasse-, teils Magnesia-Isolier-Körnchen eingedrungen und hatten den inneren Tiegel und daraufliegenden Ring etwa 1 cm hoch gehoben.

Nachdem der Ofen wieder neu instand gesetzt und gefüllt worden, wurde er unter ähnlichen Bedingungen angeheizt. Nach 25 Minuten war bei 56 Volt und 90 Ampère eine helle Weißglut erzielt, doch stellte sich nun abermals ein Stromabfall ein, der ein beträchtliches Zurückgehen der Temperatur hervorrief. Mit dem nochmals frisch hergerichteten Ofen sollte nun ein 50prozentiges Ferrosilizium (aus Witkowitz) zu schmelzen versucht werden. Guertler und Tammann hatten sich bei ihren Versuchen schwerschmelzbarer Porzellangeräte (Berliner Manufaktur) bedient; es war also zu erwarten, daß ein schwerschmelzbarer Porzellantiegel geeignet wäre. Das Ferrosilizium ward in bohnengroßen Stücken in diesen eingefüllt. Der Tiegel stand auf einer Unterlage von gebrannter Magnesia, um eventuelles Anschmelzen zu vermeiden. Das Anheizen ging, wie die nebenstehende Tabelle zeigt, vor sich. Nach 31 Minuten war Weißglut erreicht; bei 38 Minuten ward das Ferrosilizium weißglühend, aber noch nicht geschmolzen; der Porzellantiegel schien aber stellenweise zu erweichen. Nach 40 Minuten war der Porzellantiegel geschmolzen und auch ein Teil des Ferrosiliziums in flüssigen Zustand übergegangen. Porzellangefäße waren also für den Merkschen Ofen, als nicht geeignet, zu ver-

Übersichtstabelle zum E. Merkschen Ofen.

Zeit in Minuten		0	3	5	9	11	16	17	18	22	23	28	29	30	31	32	25	38	39	40
Stromverbrauch	Ampère	21	16	18	18	19	19	21	24	26	32	39	44	48	53	73	77	86	90	93
	Volt	42	52	57	60	60	59	65	65	65	68	72	71	70	69	73	71	69	68	66

werfen. Ein Quarztiegel von geeigneten Dimensionen konnte nicht ohne großen Zeitverlust beschafft werden und auch Graphittiegel waren nicht anzuwenden, da bei deren großen Wandstärke der Volumsinhalt, für die erforderliche Menge (es wurden mindestens 50 cm^3 flüssiges Metall verlangt), ein zu geringer war.

Beim Merkschen Ofen waren außerdem die Sublimate von Magnesiumoxyd, die das ganze Innere des Ofens bedeckten und besonders stark am Deckel auftraten, als Verunreinigungen, sehr lästig. Die Magnesiateile waren fast alle gesprungen und zerbrochen, so daß das Arbeiten mit diesem Ofen, bei oftmaliger Erneuerung derselben, jedenfalls ziemlich kostspielig gewesen wäre.

Der Merksche Ofen erwies sich daher für diese Versuche als ungeeignet und deshalb wurden die Arbeiten mit demselben eingestellt.

Schmelzversuche mit elektrisch erhitzten Kohlerohren.

Für die Herstellung der Ferrosiliziumlegierungen in Stangenform schien es zweckmäßig, ein Kohlerohr als Erhitzungsgefäß zu verwenden. Dabei wäre allerdings eine beträchtliche Kohlenstoffaufnahme von seiten des Schmelzgutes zu erwarten gewesen, doch wäre diese vielleicht durch zweckmäßige Auskleidung der Rohre zu vermeiden; jedenfalls war der Gedanke verlockend, nicht genötigt zu sein, die Schmelze ausgießen zu müssen. Außerdem waren die Kohlerohre sehr glatt gebohrt und bei diesen hohe Temperaturen anwendbar, wodurch leichter ein homogenes Produkt zu erzielen.

Die Anordnung war so getroffen, daß ein Kohlerohr von 250 mm Länge, 31 mm Durchmesser und 13 mm lichter Weite, zwischen zwei kräftige Graphitplatten eingespannt wurde, an deren Enden die Kabel angeschlossen waren; im Stromkreis, der von zwei Dynamos (Gleichstrom) gespeist wurde, war außer Volt- und Ampère-Meter ein wassergekühlter Regulierwiderstand eingeschaltet. Die obere Graphit-

platte besaß eine Bohrung, so daß der Inhalt des Kohlerohrs von außen zugänglich war. Das Kohlerohr war von einem Chamottemantel umgeben, um einerseits den Abbrand zu vermindern, andererseits Licht- und Wärmestrahlen abzuhalten.

Beim ersten Versuche war 50prozentiges Ferrosilizium (aus Witkowitz) in kleinen Stücken und Pulver in die kalte Röhre eingefüllt worden. Die Erhitzung fand ganz allmählich statt, so daß anfänglich etwa 30 Ampère und nach 10 Minuten 580 bis 600 Ampère verwendet wurden; dabei war helle Weißglut erzielt worden und das Ferrosilizium glatt geschmolzen. Es wurde nun noch etwas zugegeben und mit einem Kohlenstab gerührt; dann der Strom ausgeschaltet und langsam abkühlen gelassen. Das Kohlerohr wies an mehreren Stellen Sprünge auf und das Stäbchen aus Ferrosilizium war auch, da sein Ausdehnungskoeffizient von dem der Kohle jedenfalls ein verschiedener, an vielen Stellen mit Sprüngen und Querrissen versehen; es haftete ziemlich fest an der Kohle, so daß nur kurze Stücke zu gewinnen waren. Das Produkt war zwar etwas weniger spröde als das Ausgangsmaterial, welches ein sogenanntes „zerfallendes Ferrosilizium“ gewesen, erwies sich aber, selbst in den kleinen Stücken, als nicht homogen; außerdem war die Oberfläche mit einem verschieden dicken bläulich-grauem, manchmal auch etwas grünlich erscheinendem, sandigen Überzug bedeckt, der sich stellenweise bis tief ins Innere der Masse erstreckt. Er haftete teils so wenig an den Stangen, daß man ihn durch Reiben mit den Fingern abbröckeln konnte. Es handelte sich offenbar hier um Carbonitride des Siliziums (Carbazotsilizium), die mit den von P. Schützenberger und A. Colson[80]) untersuchten Produkten übereinstimmen dürften. Ähnliche Produkte hatten Deville und Wöhler bei ihren Versuchen über die Herstellung von Siliziumnitriden erhalten. Diese Körper erwiesen sich als sehr störend; sie traten auch dann auf, wenn das gepulverte Ferrosilizium, um es nur möglichst kurze Zeit im Kohle-

[80]) C. R. II. 89, 644. 92, b, 1508. Ch. Z. 1881, 520. Vergleiche auch L. Weiß und Th. Engelhardt: Über die Stickstoff-Verbindungen des Siliziums (Z. f. anorg. Ch. 61, 91), die bei der Wiederholung der Deville-Wöhlerschen Versuche ähnliche Produkte erhalten hatten.

rohr zu lassen, in das schon weißglühende Rohr eingefüllt wurde. Das Schmelzen erforderte so nur 2 bis 3 Minuten. Auch bei diesem Versuche und bei einer Wiederholung konnte keine längere Stange erhalten werden, so daß diese Versuchsanordnung, als wenig Aussicht auf Erfolg bietend, verlassen wurde.

Ausführung der Schmelzen im Transformator-Tiegel-Schmelz-Ofen, System Helberger.

Der Transformatorschmelzofen von H. Helberger schien nun für die Ausführung der Schmelzen wie geschaffen, doch war am anorganischen Institute der K. Technischen Hochschule hier noch keiner vorhanden. Herr Hugo Helberger[81]) hatte aber die Freundlichkeit, mir auf mein Ansuchen hin, einen Ofen in seinem Laboratorium zur Verfügung zu stellen.

Um genügend Ausgangsmaterial zu haben, wurden 10 kg 52,2prozentiges Ferrosilizium[82]) 5 kg 93,0prozentiges Silizium[83]) und 5 kg Hufnägel[84]) (Marke M. & S.), als sehr reines Schmiedeeisen in bequemer Form, angeschafft. (Die Analysen der hier angeführten Materialien folgen später.)

Zum ersten Versuche wurde ein kleiner Morgan-Graphit-Tigel, Marke „Salamander", von etwa 80 mm Höhe, verwendet. Er war aber für den schon ziemlich großen Ofen zu schwach, da er gerade bei der Schmelztemperatur des 50prozentigen Ferrosiliziums erweichte und durch die Einspannbacken Schaden litt. Ein amerikanischer Graphittiegel von etwas größeren Abmessungen, aber nur wenig mehr Wandstärke hatte, erwies sich auch nicht viel besser, da er am Boden beschädigt wurde. In beiden Fällen war eine Charge von 250 g (des 50prozentigen Ferrosiliziums), in weniger als

[81]) Auch hier möchte ich nicht versäumen, Herrn Hugo Helberger für das liebenswürdige Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

[82]) Französischer Provenienz, bezogen von P. Fränkel (Wien).

[83]) Vom Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg.

[84]) Von F. S. Kustermann (München).

15 Minuten, zum Schmelzen gebracht worden, bei Aufwendung von anfänglich 15, später etwa 150 Ampère (Wechselstrom vom Leitungsnetz mit rund 110 Volt). Zu bemerken ist noch, daß die Tiegel bei erstmaligem Gebrauche nach dem von Helberger patentierten Verfahren an der inneren Oberfläche kohlenstoffarm gemacht worden waren. Das Schmelzen der Legierungen gelang nun bei diesem Ofen sehr leicht und die Verunreinigungen, die hier nur durch das Tiegelmaterial möglich, waren sehr geringe; auch Oxydation und Abbrand waren kaum zu konstatieren. Nur das Ausgießen aus den erweichten Tiegeln machte einige Schwierigkeit. Der zur Verfügung stehende Ofen war ein gewöhnlicher Laboratoriumsofen, der die neue Kippvorrichtung noch nicht besaß. Wenn Schmelzen auszugießen sind, so scheint diese Anordnung äußerst praktisch zu sein.

Zu den folgenden Schmelzen wurde nun ein 90 mm hoher Graphittiegel[85]) in einen Kohletiegel[86]) von 120 mm Höhe mit Hilfe von Magnesia eingesetzt. Der Kohletiegel diente so nur hauptsächlich als Heizkörper und nebenbei hielt er auch den erweichenden Graphittiegel zusammen, so daß das Ausgießen leicht von statten ging. Der Kohletiegel wurde dort, wo sich der Schnabel des Graphittiegels befand, etwas ausgenommen, damit die flüssige Metallmasse beim Ausgießen nicht mit der Kohle in Berührung kam. Um den Abbrand des Kohletiegels möglichst zu vermindern, wurde er mit einem ziemlich weiten Chamottemantel umgeben und der Zwischenraum mit Holzkohlestücken ausgefüllt. Diese Anordnung hatte sich gut bewährt, da sie das Herausheben des Tiegels zum Gusse nicht erschwerte.

Es wurden nun eine Reihe von Schmelzen ausgeführt, deren Mengen so bemessen waren, daß 50 cm^3 an flüssigem Schmelzgute erzielt wurde. Anfänglich wurde das Schmelzgut in den weißglühenden Tiegel geworfen, was ja beim Helbergerofen leicht zu bewerkstelligen war; ohne Nachteil könnte es aber auch in den kalten Tiegel eingebracht werden, wobei die er-

[85]) Von Großalmerode, nach dem Helbergerschen Verfahren präpariert.
[86]) Aus den Lessing-Werken, Nürnberg.

forderliche Zeit (gesamt!) noch um einige Minuten verringert wurde. Bei Verwendung dieser gefütterten Kohletiegel war die Stromstärke nach dem Einschalten rund 40 Ampère und stieg im Laufe einer Viertelstunde ganz allmählich auf das Vierfache. Folgende Tabelle zeigt die Zusammenstellung der Schmelzen.

Übersichtstabelle der Schmelzen.

Nr.	Gewichte in Gramm		Silizium (93% Si)	Gesamt-Gewicht Gramm	Erwünschter Gehalt an % Silizium	Zeit in Minuten, die zum Schmelzen erhitzt werden mußte
	Ferrosilizium (52 % Si)	Eisen (Hufnägel)				
1	11	334	—	345	2,5	17
2	48	284	—	332	7,5	15
3	90	224	—	314	15,0	14
4	115	186	–	301	20,0	12
5	124	173	—	297	21,8	13
6	138	150		288	25,0	14
7	145	139	—	284	27,4	15
8	158	117	—	275	30,0	17
9	192	61	—	252	40,0	17
10	150	—	75	225	65,3	13
11	75	—	150	225	79,4	20

Die Mengen der Schmelzen waren für Nr. 1 bis Nr. 9 aus der Mischungsregel berechnet worden, unter Annahme der Dichte für Eisen = 7,0 und für 50prozentiges Ferrosilizium = 4,5. Bei den Schmelzen Nr. 10 und Nr. 11 wurden etwas größere Mengen genommen. Zu bemerken ist noch, daß die Schmelzen im Tiegel umgerührt wurden. Auch unmittelbar vor dem Gusse wurde das Schmelzgut durch „Schwenken“ zu möglichster Homogenität gebracht.

Da einerseits die nötige Zeit zur Ausführung der Schmelzen eine recht beschränkte war, andererseits das Zustands-

diagramm des Systems Fe — Si schon von Guertler und Tammann mit reinsten Materialien aufgenommen worden war, konnte von einer Bestimmung der Schmelzpunkte der einzelnen Legierungen wohl abgesehen werden. Nur bei der Legierung mit 15% Silizium wurde mit dem Pyrometer „Fery" eine annähernde Temperaturbestimmung Erstarren gemacht und dabei 1290° konstatiert, ein Wert, der sich mit dem von Guertler und Tammann gefundenem, gut deckt. Die in der Tabelle angegebenen „Schmelzzeiten" lassen auch ungefähr auf die Schmelztemperatur schließen, wobei sich die in dem Diagramm der oben genannten Autoren näher ausgeführten Änderungen der Schmelzpunkte noch erkennen lassen. Als interessant ist noch die verschiedene Viskosität der Schmelzen hervorzuheben, die besonders beim Gießen deutlich zu bemerken war. Schmiedeeisen ist zähflüssig; zunehmender Siliziumgehalt der Legierung macht sie rasch dünnflüssig, bis zu einem gewissen Betrage; dann nimmt die Schmelze wieder eine mehr zähe Beschaffenheit an.

Analyse des Ferrosiliziums.

Im 19. Jahrhundert erhielten wir die erste sichere Kunde über das Vorkommen des „Kiesels" im Eisen. Anfänglich waren hauptsächlich wissenschaftliche Beweggründe vorhanden, die zu Untersuchungen darüber den Anlaß gaben. Erst später, als man die Bedeutung des Siliziums in der Eisenhüttenkunde erkannte, wurde der Analyse der Eisensorten größere Aufmerksamkeit geschenkt. Die damals zur Verfügung stehenden Ferrosiliziumproben wiesen nur niederen Siliziumgehalt auf, waren deshalb von Säuren zersetzbar und ihre Analyse bereitete keine Schwierigkeiten. Die Untersuchung gestaltete sich erst dann mühsamer, als höher und hochprozentige Sorten von Ferrosilizium hergestellt wurden, die ein „Aufschließen" erforderlich machten. Es sind hierfür eine wahre Unzahl von Methoden empfohlen worden und deshalb sei folgende chronologische Tabelle angeführt, welche den Überblick erleichtert.

Name des Autors	Ort der Veröffentlichung	Nr. bzw. Jahr	Seite	Chemisches Zentralblatt Jahr	Nr.	Seite	Bemerkungen
V. Eggertz	Berg- u. Hütt.-Ztg.	1865	45	1866	—	656	
L. Rürmann, W. Gintl, V. Eggertz, Boussingault, D. Forbes	The Engineering	1868	71 91	1869	—	20 37	Brom löst das Eisen, ohne aber Schlacken, Eisen- und Manganoxyde anzugreifen
Er. E. Richters	Polyt. Journ.	197	168	1871	—	154	Prüfung der Gintlschen Methode
O. H. Piesse	Chem. News	28 29	186 57, 110	1874	—	267	
A. A. Blair	Z. f. anal. Chem.	18	122	1879	—	182	Lösung des Materials in Salpetersäure, Zusatz von H Cl
Th. M. Drown	Öst. B.- u. H.-Ztg.	28	274	1880		374	Abscheidung der Kieselsäure mit Salpeter- und Schwefelsäure
Haswell	Öst. B.- u. H.-Ztg.	28	481	1880	—	760	Lösung der Probe in Kupferammonchlorid
Th. M. Drown, P. W. Shimmer	Transact. o. the Am. J. of Min. Eng.	7	346	1881	—	466	I. Lösung in Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure eingedampft II. Aufschluß mit Monokaliumsulfat
F. Watts	Chem. News	45	279	1882	—	605	
H. v. Jüptner	Öst. B.- u. H.-Ztg.	7	30 571	1882	—	825	Bemerkungen zur Methode Drown-Shimmer
Th. Turner	Chem. News	49	233	1884	—	495	Aufschließen im Chlorstrom
H. v. Jüptner	Öst. B.- u. H.-Ztg.	32	559	1884	-	848	
H. Peterson	Öst. B.- u. H.-Ztg.	32	462	1884	—	849	Titration des Eisens mit Permanganat
Périllon	Bull. de la Soc. d. l'ind. Min.	1884	livre 1	1886	-	203	Schnellbestimmung von C, P, Mn, Si, S, As, Cu, W, Cr in Eisen
Warren	Chem. News	55	62	1887	I	438	Elektrolytische Zerlegung mit verd. Schwefelsäure
J. J. Morgan	Chem. News	56	82	1887	II	1268	Schnellmethode durch Glühen

Th. Turner	Chem. News	56	49	1887	I	1182	Lösung in Schwefelsäure sei ebensogut als in Königswasser
J. J. Morgan	Chem. News	56	221	1888	I	25	Empfiehlt die gew. Methode: Eindampfen mit Königswasser
C. Jones	Chem. News	60	79	1889	II	512	Schnelles Verdampfen mit Salpeter- und Schwefelsäure
Clerc	Öst. B.- u. H.-Ztg.	37	533	1890	I	533	Bromsalzsäure sei sehr gut zu verwenden
A. Ziegler	Dingl. Polyt. Journ.	279	163	1891	I	552	Alkalischmelze im Silber- oder Bisulfatschm. im Platin-Tiegel
J. W. Rothe	Mitt. d. Kgl. Techn. Vers.-A. Berlin	10	132	1892	II	554	Entfernung des Eisens als Chlorid mit Äther
J. Parry, J. J. Morgan	Industries	7	211	1893	I	134	Die angegebenen Methoden unterscheiden sich nicht von den bisherigen
H. Rubricius	Chem. Ztg.	17	101	1893	I	441	Rektifikation der Kieselsäure durch Schmelzen mit Alkalinitrat
T. W. Hogg	Chem. News	67	27	1893	I	443	Bei Verwendung von Königswasser sei zweimaliges Eindampfen nötig
E. Vigouroux	Compt. rend.	120	554	1895	I	811	Analyse des Siliziums durch Aufschließen
Liebreich	Stahl u. Eisen	15	1058	1896	I	68	Schmilzt zur Reinigung die Kieselsäure mit Bisulfat
C. B. Dudley	Jour. Am. Ch. Soc.	19	93	1897	I	946	Drowns Schnellmethode sei nur in geübter Hand gut
C. B. Murray, G. P. Maury	Jour. Am. Ch. Soc.	19	138	1897	I	833	Lösung in Salz-Schwefel-Säure und Erhitzen bis weiße Nebel auftreten
E. Donath, M. Haissig	Stahl u. Eisen	17	673	1997	II	717	Resultate der Alkalischmelze mit Flußsäure oder Chlorstrom-Aufschließung verglichen
G. Auchy	Jour. Am. Ch. Soc.	20	547	1898	I	506	Empfiehlt statt Drowns Methode Königswasser und Schwefelsäure
H. Borntraeger	Z. f. anal. Ch.	38	350	1899	II	494	Aufschließen des Siliziums in Alkalilösungen
Bauer	Iron Age	1900	11	—	–	—	Findet, daß Aufschließen mit Natriumkarbonat zu niedere Werte gibt
G. Tate	Chem. News	80	235	1900	I	64	Aufschließen mit Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel
B. Neumann	Chem. Ztg.	24	869	1900	II	1057	Lösung von Silizium in Alkali in Silberschale

Name des Autors	Ort der Veröffentlichung	Nr. bzw. Jahr	Seite	Chemisches Zenlralblatt Jahr	Nr.	Seite	Bemerkungen
F. Ibbotson, H. Brerley	Chem. News	82	269	1901	I	134	Behandlung von Ferrosilizium mit Königswasser
G. W. Gray	I. Soc. Ch. Ind.	20	538	1901	II	443	Karbonatschmelze
Ch. Ramorino	Mon. scient.	16	I	1902	II	333	Karbonatschmelze mit Zusatz von Natriumsuperoxyd
G. Auchy	Jour. Am. Ch. Soc.	23	817	1902	II	68	Empfiehlt statt Drowns Methode, Schwefelsäure allein zu verwenden
R. Fried	Z. f. ang. Ch.	16	176	1903	I	852	Anwendung von Flußsäure zur Analyse des Ferrosiliziums
Hg. Lidholm	Z. f. ang. Ch.	16	1060	1903	II	1394	Karbonatschmelze mit Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel
J. Thill	Z. f. anal. Ch.	43	552	1904	II	1757	Salpeter-Schwefelsäure mit Chlorammonzusatz zum Lösen
H. Cantoni	Ann. Chim. appl.	9	203	1904	II	477	Aufschluß mit Natriumsuperoxyd im Kupfertiegel
L. Lucchèse	Ann. Chim. anal. appl.	9	450	1905	I	404	Natriumsuperoxyd mit Karbonat zur Schmelze im Platintiegel
L. Lucchèse	Ann. Chim. anal. appl.	9	452	1905	I	404	Schnellmethode mit Fluorwasserstoffsäure
K. Jene	Chem. Ztg.	29	309	1905	I	1274	Verbrennung im Sauerstoffstrom
K.	Stahl u. Eisen	25	334	1905	I	1190	Aufschließung mit Ätzkali im Nickeltiegel
D. F. Morgan	Eng. and Min. I.	79	756	1905	II	1514	Lösung in Kupferammonchlorid mit Salz- und Schwefelsäure
E. Jaboulay	Revue g. de Ch. pur et appl.	8	245	1905	II	572	I. Aufschließen mit Karbonat und Salpeter II. Titrieren nach Lösung in Fluß- und Schwefelsäure
P. E. Spielmann	I. Soc. Chem. Ind.	24	654	1905	II	571	Aufschließen im Chlorstrom
W. Guertler, G. Tammann	Z. f. anorg. Ch.	47	163	1905	II	1487	Ätznatronaufschluß (5 Stunden) im Silbertiegel

H. Rubricius	Stahl u. Eisen	25	1444	1906	I	500	Lösung in Salpeter-Schwefelsäure
A. Kleine	Stahl u. Eisen	26	396	1906	I	1573	Äther soll in Lösung gegangene Kieselsäure ausscheiden
M. Philipps	Z. f. angew. Chemie	18	1969	1906	I	282	Best. von Silizium neben Kieselsäure durch Messen des mit Ätzkali entwickelten Wasserstoffes
J. Rothe	Mitt. d. K. Mat.-A. Lichterf.	25	51	1907	I	1459	Aufschließen mit Natronkarbonat und Magnesia im Nickeltiegel
A. Jouve	R. g. d. Ch. pure et appl.	10	85	1907	I	1221	Aufschluß mit Ätzkali und Salpeter im Nickeltiegel
H. E. Dillner	Stahl u. Eisen	27	1699	1908	I	672	Lösung in Salpeter- und Schwefelsäure
Joh. Haas	Chem. Ztg.	32	8	1908	I	494	Kupferammonfluorid zum Lösen verwendet
E. Jaboulay	R. g. d. Ch. pure et appl.	10	161	1908	I	1423	Bemerkungen zu Jouves Verfahren
W. Manchot, H. Fischer	Lieb. Ann.	357	129	1908	I	211	Messung des mit Flußsäure und Ätzkali entwickelten Wasserstoffes
A. B. Albro	Chem. Ztg.	1908	43	—	—	—	Schnellmethode mit Fluß- und Salz-Säure
Fr. Limmer	Chem. Ztg.	32	42	1908	I	555	Trennung von Silizium und Kieselsäure im Ferrosilizium durch Chlor bei Rotglut
P. Nicolardot	Compt. rend.	147	676	1908	II	1788	Chlorschwefel zum Lösen verwendet
E. Britzke	Chem. Ztg.	33	1098	1908	II	1821	Trennung von Silizium und Kieselsäure durch Chlorwasserstoff bei Rotglut
W. Pick, W. Conrad	Die Herstellung des hochprozentigen Ferrosiliziums	1909	—	—	—	—	Übersicht über die Analysenmethoden des Ferrosiliziums
G. Preuß	Z. f. ang. Ch.	23	301	1910	I	1182	I. Karbonatschmelze mit Natriumsuperoxyd im Platintiegel II. Ätzkalischmelze im Silbertiegel
B. Neumann	Z. f. ang. Ch.	23	696	1910	I	1850	Empfiehlt Nickeltiegel für Ätzkalischmelze
L. Weiß, Th. Engelhardt	Z. f. anorg. Ch.	65	99	1910	I	505	Prüfung einer Reihe Methoden zur Analyse des Siliziums
C. F. Matt	Dissertation, Stuttgart	1911	—	—	—	—	Vergleichung der Analysenmethoden des Ferrosiliziums

Die bei der Analyse des Ferrosiliziums zweckmäßig zu verwendende Methode richtet sich in erster Linie nach dessen Gehalt an Silizium; niedrigprozentiges Ferrosilizium, mit einem Gehalt bis etwa 15% Si wird noch von wässerigen Lösungsmitteln rasch angegriffen. Bei hochprozentigen Sorten wird meist ein Aufschließen nötig; dazu wurden vielfach alkalische Schmelzen empfohlen und auch Kaliumbisulfat hat Anwendung gefunden. Ferrosilizium bis etwa 50% Si läßt sich sowohl mit Fluorwasserstoffsäure als auch mit Kupferammonfluorid zersetzen. Diese Methode ist besonders von J. Haas empfohlen worden und gestattet mit wässerigen Lösungen zu arbeiten. Die erste Art eignet sich für Schnellbestimmungen, wie dies Lucchèse, Jabulay und Albro angibt; dabei wird das Silizium als Fluorid vertrieben und der Rückstand entweder als Ferrioxyd angenommen oder aber noch weiter untersucht. Die Flußsäuremethode wurde im Laufe der Untersuchungen versucht, scheint aber einige Schwierigkeiten zu bieten, da die Reaktion eine äußerst lebhafte ist; auch ist die Genauigkeit keine besonders große. Zur Trennung und Bestimmung der Kieselsäure im Ferrosilizium neben dem Silizium ist nur die Einwirkung von Chlor oder Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur zu gebrauchen. Für Kohlenstoffbestimmung im Ferrosilizium ist wohl die Verbrennung im Sauerstoffstrom — mit oder ohne Oxydationsmittel — am bequemsten, die bei Verwendung elektrischer Widerstandsöfen glatt von statten gehen soll.

Schon vor geraumer Zeit, wie aus den vorstehenden Tabellen zu entnehmen ist, haben sich eine Reihe von Autoren mit vergleichenden Untersuchungen über die Bestimmungsmethoden des Siliziums im Eisen befaßt. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß ein Aufschließen der Produkte und nachfolgendes Eindampfen mit Salzsäure — die gewöhnliche Art zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure — für alle Siliziumgehalte zuverlässige Resultate ergibt. Nach dem Vorgang von Th. M. Drown läßt sich dazu statt Salzsäure auch Schwefelsäure verwenden, was mir insbesondere bei Legierungen mit niederem Siliziumgehalt zweckmäßig erscheint. Die

Benützung von Chlorschwefel als Aufschlußmittel hat wohl nur sehr beschränkte Anwendung gefunden.

Über die alkalischen Schmelzen, mit und ohne Oxydationsmittel, sind auch schon vergleichende Untersuchungen ausgeführt worden; als solche kommen in Betracht: Natrium- oder Kalium - Karbonat, deren Hydroxyde, Magnesiumoxyd, Alkalinitrate und Natriumsuperoxyd, teils einzeln, teils in verschiedenen Mischungsverhältnissen. Bauer, W. Pick[87]) und auch M. F. Matt hatten beim Aufschließen mit Natriumkarbonat bis um 1% zu niedere Werte für Silizium erhalten; diese Methode konnte daher als ungenau bezeichnet werden. Den Schmelzen Magnesiumoxyd beizufügen, wie J. Rothe empfohlen, erschien nicht zweckmäßig, weil dadurch eine Magnesiumbestimmung in den Produkten nicht möglich, eine Kalziumermittlung aber beträchtlich erschwert wurde. Platintiegel werden durch die heftigen Reaktionen beim Aufschließen von Ferrosilizium stark gefährdet und deshalb hatte H. Cantoni einen Kupfertiegel für diese Reaktionen vorgeschlagen. Ein anderer Ausweg wurde noch von A. Jouve empfohlen, der anrät, Tiegel aus Ferro - Nickel mit 10% Eisen zu verwenden. Diese beiden Tiegelmaterialien scheinen mir keinen Vorzug vor Reinnickel zu gewähren; jedenfalls ist bei letzterem Falle eine genaue Eisenbestimmung ein Unding.

Die Angaben verschiedener Autoren, daß Alkalischmelzen nicht vollständig aufschließen, haben sich bei den gemachten Untersuchungen nicht bestätigt. Das Probematerial war hier eben immer sehr sorgfältig gepulvert worden und war auch sehr kohlenstoffarm; Siliziumkarbid scheint eben von Alkalischmelzen ziemlich schwer angegriffen zu werden. In solchen Fällen dürfte ein Zusatz von Oxydationsmitteln zu Schmelze empfehlenswert sein.

Für die Untersuchungen wurden Reinnickeltiegel verwendet, die sich bei diesen Alkalischmelzen sehr gut bewährt hatten. Die nachstehende Tabelle zeigt, daß diese Tiegel nur wenig und recht gleichmäßig angegriffen wurden. Im Mittel aus 29 Versuchen waren pro Schmelze 0,01657 g in Lösung

[87]) Dissertation, Karlsruhe 1906.

Tabelle über die Gewichtsabnahme eines Nickeltiegels beim Aufschließen.

(Gewicht des neuen Tiegels 27,1295 g.)

Nr. der Schmelze:	1	2	3, 4	5	6, 7, 8	9, 10	11	12
Gewicht in g:	27,1175	27,1030	27,0732	27,0570	27,0068	26,9658	26,9558	26,9430
Verlust in g:	0,0120	0,0145	0,0298	0,0162	0,0502	0,0410	0,0100	0,0128
Pro Schmelze:	0,0120	0,0145	0,0149	0,0162	0,0167	0,0205	0,0100	0,0128
Bemerkung: ausgespült mit verd.:	H Cl	H Cl	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H Cl und Sand	H Cl	H_2SO_4

Nr. der Schmelze:	13, 14	15, 16	17, 18	19, 20, 21	22, 23	24, 25	26, 27	28, 29
Gewicht in g:	26,9025	26,8725	26,8444	26,7879	26,7500	26,7076	26,6746	26,6480
Verlust in g:	0,0405	0,0300	0,0281	0,0565	0,0379	0,0424	0,0330	0,0266
Pro Schmelze:	0,0203	0,0150	0,0141	0,0188	0,0189	0,0212	0,0165	0,0133
Bemerkung: ausgespült mit:	H_2SO_4 und Sand	H Cl	H Cl	H Cl	H Cl	H Cl	H_2O	H_2O

gegangen. Bei den Schmelzen allein, ist diese Menge eigentlich noch geringer, da bei den Versuchen die an der Tiegelwand festsitzenden Reste von Eisenoxyd mit Hilfe von Säuren herausgelöst wurden; außerdem war der Tiegel noch zweimal mit Sand ausgerieben worden.

Ausführung der Analysen.

Zur Siliziumbestimmung im „Hufnageleisen“ wurde, da dessen Siliziumgehalt ein sehr geringer war, eine Einwage von etwa 10 g gemacht, nachdem an den zur Eisenbestimmung verwendeten Proben von rund 0,5 g, die Größenordnung desselben zu 0,01% Silizium ermittelt worden war. Die Lösung der Probe wurde in Salzsäure bewerkstelligt, dann am Wasserbade eingedampft und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure auf 130° C, durch mindestens eine Stunde, erhitzt; hierauf mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und mit warmem Wasser aufgenommen. Das Filtrieren geht so glatt von statten. Anfänglich wurde mit verdünnter Salzsäure und dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Das Filter im Platintiegel verascht und die Kieselsäure zur Konstanz geglüht. Zur Rektifikation wurde der Rückstand mit reiner Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt und der verbleibende Glührückstand gewogen. Die auf diese Art erhaltene Kieselsäure war immer schön weiß und wie die Prüfung zeigte, sehr rein, so daß letztere eigentlich nur zur Kontrolle nötig war.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens und Aluminiums wurde in der gewöhnlichen Art vorgenommen. Da Kohlenstoff, Mangan und Schwefel nur in kaum nachweisbaren Spuren vorhanden waren, so konnte von deren Bestimmung abgesehen werden. Das Eisen wurde außerdem noch auf maßanalytischem Wege, einerseits durch Titration mit Kaliumpermanganat und andererseits, um weitere Vergleichswerte zu bekommen, nach Mohrs Verfahren[88]) ermittelt. Für die erste Art konnten die Proben bis 7,5% Silizium in

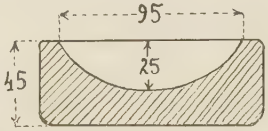
[88]) Ann. Chem. Pharm. 105, 53. Rose - Finkener, Handbuch der analyt. Chem. 1871, II, 928.

Glaskolben, mit Bunsenventilen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Für letztere kam Salzsäure mit etwas Kaliumchloratzusatz zur Anwendung, damit alles Eisen in Form des Ferrisalzes zugegen war. Die Einwagen betrugen rund 0,5 g. Die Legierung mit 15% Silizium löste sich in Schwefelsäure nicht mehr vollständig; auch Königswasser griff nur langsam an; mit Bromsalzsäure wurde sie nach 22stündigem Kochen endlich vollständig zersetzt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure konnte die Salzsäure vertrieben werden. Vor dem Titrieren wurden die Ferrisalze mit Magnesiumspänen reduziert. Zur Bestimmung der abgeschiedenen Kieselsäure wurde die restliche Lösung bis zum Auftreten von weißen (Schwefelsäure-)Dämpfen erhitzt. Die so erhaltenen Werte für den Siliziumgehalt sowohl, als auch für das Eisen, deckten sich gut mit denjenigen, der oben angeführten Methode. Bezüglich der Reduktion der Ferrisulfatlösungen ist zu bemerken, daß dahinzielende Versuche sowohl mit Zinkspänen als auch mit Magnesium- in -Draht, -Band oder auch in Form von Spänen gute Resultate ergeben haben. Sogenannte Grignadsche Magnesiumspäne und Zink, geraspelt (beide von C. A. F. Kahlbaum in Berlin), erwiesen sich aber rein genug und in diesen Formen sehr brauchbar. Magnesium wirkt rascher als Zink. Wenn der Angriff der Zinkspäne zu langsam erfolgen sollte, so kann man durch Zusatz eines einzigen Tropfen Platinchlorids die Reaktion sehr beschleunigen. Zweckmäßig erscheint es, die Lösung zur Reduktion anfänglich mit einer entsprechenden Menge von Zinkspänen zu versehen, über Nacht stehen zu lassen (es sind dann meist alle Zinkreste gelöst) und dann die Reduktion mit einigen Stücken Magnesiumband zu beenden. Zur Sicherheit wurde noch mittels eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasstabes eine Tüpfelprobe mit Rhodankalium vorgenommen.

Die Proben mit höherem Siliziumgehalt machten ein Aufschließen erforderlich. Die Aufschließung im Chlorstrom ergibt wohl die allerverläßlichsten Resultate; sie wurde deshalb als Basis genommen. Durch verschiedene Analysen eines 50prozentigen Ferrosiliziums nach dieser Methode und nach Ätzalkalischmelzen im Nickeltiegel, ergaben sich gut überein-

stimmende Resultate; letztere wurden sowohl gewichtsanalytisch als auch maßanalytisch gewonnen.

Das Ferrosilizium wird am leichtesten im Diamantmörser zu Pulver zerschlagen und dann in einer aus Spezialstahl geschmiedeten und innen geschliffenen Reibschale zu feinstem Pulver zerrieben. Von einer Achatschale mußte Abstand genommen werden, weil diese beim Pulvrisieren so harter Materialien stark angegriffen wird und somit die Resultate leicht fehlerhaft machen würde. Diese Bemerkung hatten schon L. Weiß und Th. Engelhardt (a. a. O. 47) bei der Analyse des Siliziums gemacht. In einem Fall konnten sie sogar eine Zunahme des Kieselsäuregehaltes von 0,7% feststellen. Die speziell für diese Untersuchungen angefertigte Reibschale[89]) aus Stahl, die glashart war, hatte sich sehr gut bewährt. Sie wies auch nach reichlicher Benützung keinerlei Abnützung oder Verschleiß auf und sei deshalb empfohlen. Ihre Abmessungen können aus der nebenstehenden Skizze entnommen werden. Das Pistill, auch aus Stahl und ziemlich massiv gefertigt, war oben mit einem kräftigen Holzgriff versehen. Bemerkt sei noch, daß die von Hempel[90]) angegebenen Reibschalen aus Stahlblech für diese Zwecke nicht geeignet waren; ihre zu geringe Masse erlaubte keine größeren Stücke zu zerstoßen.



Die Anordnung für die Aufschließung im Chlorstrome, war die allgemeine übliche[91]); es erwies sich dabei jedoch zweckmäßig, das rechtwinkelig abgebogene Glasrohr (schwer schmelzbares Kaliglas!) statt an ein Peligotrohr, zuerst an ein ziemlich weites, zylindrisches Gefäß anzuschließen, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist. Dies deshalb, weil hier, die bei der Zersetzung des Siliziumchlorids oft fest sich an das Glas ansetzende Kieselsäure, leichter mechanisch abzuspülen ist, als aus einem Peligotrohr. Mittels wohl paraffinierten

[89]) Auf meine Anfrage teilte mir die Werkzeugfabrik A. Heraut, Wien XX 2, Marchfeldstr. 25, mit, daß sie derartige Reibschalen zum Preise von 48 Kronen ö. W. herstellen könne.

[90]) Z. f. angew. Ch. 1901, 843.

[91]) Vergleiche W. Pick und W. Conrad 32.

Korkes und Glasrohr werden eine Woulfsche Flasche und dann 2 Peligotrohre angeschlossen. Im letzten ließen sich allerdings keine Reaktionsprodukte mehr nachweisen; es war nur der Sicherheit halber angebracht worden. Das Chlor wurde nach Graebe aus Salzsäure und Kaliumpermanganat entwickelt und erwies sich als sehr rein; es wurde durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen getrocknet, bevor es ins Verbrennungsrohr eintrat. Nachdem der Apparat vollständig mit Chlor gefüllt war (jedesmalige Prüfung!), wurde die Reaktion in üblicher Weise durch Erhitzen auf der, der Eintrittsstelle des Gases entgegengesetzten Richtung eingeleitet. Bei diesen Versuchen ist auf Reinheit und Trockenheit des Chlors Wert zu legen, da sonst ein Teil des Siliziums im Verbrennungsrohr als Kieselsäure zurückbleibt. Die Substanz war in einem Porzellanschiffchen untergebracht; in diesem verblieb nach der Aufschließung die im Ferrosilizium etwa vorhandene Kieselsäure; auch Kohlenstoff wäre darin zurückgeblieben. Die Destillate wurden im Wasser der Vorlagen aufgefangen. Dieses wurde mit den Waschflüssigkeiten vereinigt und die Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden. Im Filtrate wurden die anderen Bestandteile in üblicher Weise ermittelt. In der Tabelle sind die so gewonnenen Resultate mit denen der Alkalischmelzen zusammengestellt.

Aufschließen durch Ätzalkalischmelze im Nickeltiegel.

Einige Vorversuche hatten gezeigt, daß das Aufschließen in den gewöhnlichen, breiten Nickeltiegeln, ohne Substanzverluste, wegen der selbst schon bei 50prozentigen Ferrosilizium so heftigen Reaktion, schwer durchführbar ist. Es wurden daher extra hohe Nickeltiegel, sogenannte „Fingertiegel“ angefertigt[92]), die sich beim Gebrauche recht zweckentsprechend erwiesen haben. Die Abmessungen waren: 5,5 cm Höhe mal 3,5 cm Durchmesser oder bei den größeren 6 cm Höhe mal 4 cm Durchmesser. Die Blechstärke war in beiden Fällen 0,5 mm.

[92]) Von den vereinigten deutschen Reinnickelwerken F & W.

Beim Aufschließen erwies es sich als vorteilhaft, das Ätzkali zuerst niederzuschmelzen, bis dessen Feuchtigkeit vertrieben — eventuell auch mit Zusatz eines Oxydationsmittels (Kalisalpeter oder kleinere Mengen von Natriumsuperoxyd) — und dann erst auf die erkaltete Schmelze, aus dem Wägegläschen, die zu untersuchende Substanz aufzugeben. Ein zirka 2 cm langes Stückchen einer Ätzkalistange wird dann so in den Tiegel gestellt, daß es unten etwa in der Mitte aufsteht, während es sich oben an die Wand des Tiegels lehnt. Durch Erhitzen dieser Stelle (von außen) mit dem Bunsenbrenner wird die Reaktion in Gang gesetzt, die dann von selbst weiterverläuft. Es ist notwendig, diese Erhitzung von der Seite vorzunehmen, da bei Erwärmung vom Boden aus, die Reaktion leicht zu stürmisch verläuft. Die anfangs lebhafte Gasentwicklung läßt allmählich nach und durch Erhitzen auf dunkle Rotglut wird die Reaktion vervollständigt, wobei die aufgeblähte Masse in eine homogene Schmelze übergeht. Nach einigen Minuten hört die Gasentwicklung vollständig auf und die Aufschließung ist vollendet. Zum Aufschließen ist es ziemlich gleichgültig, ob Ätzkali oder Ätznatron verwendet wird. Ätzkali verdient deshalb den Vorzug, weil es einerseits leichter mit größerer Reinheit zu beschaffen ist und andererseits auch, da Kaliumchlorid beim Erhitzen auf 130° C nicht so leicht verknistert wie Natriumchlorid. Dies ist im weiteren Verlauf der Analyse bei der Abscheidung der Kieselsäure von einiger Bedeutung. Das Unlöslichmachen der Kieselsäure erfolgt hier in derselben Weise wie bei der Silikatanalyse. Mehrmaliges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure und darauffolgendes einstündiges Erhitzen hat diesen Zweck erfüllt. Selbstverständlich ist das zum Aufschließen verwendete Ätzalkali auf eventuellen Kieselsäuregehalt quantitativ zu untersuchen. Die für einen Aufschluß verwendeten Mengen sind zirka 5 bis 15 g; an Ferrosilizium werden 0,3 bis 1 g in einem Schmelzprozeß bewältigt. Das Lösen der Schmelzen erfolgt in Wasser; eventuell an der Tiegelwand haftendes Eisenoxyd kann durch Abreiben oder Lösen mit verdünnten Säuren leicht entfernt werden.

Die bei den Analysen erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Analysen-Tabelle.

Vermutlich % Si	% Fe bzw. Fe + Al	% Si	Art der Untersuchung
sehr klein	99,96	0,02	Lösung in Königswasser. Abscheidung des SiO_2 durch Abdampfen. Fe auch gewichtsanalytisch best.
	99,97	0,03	
	99,91	—	Maßanalytisch mit $KMnO_4$. Lösung in H_2SO_4 im Kolben mit Ventil; Spuren von Kohlenstoff.
	99,97	—	
	99,83	—	Maßanalytisch; nach Lösung mit KJ reduziert. Spuren von Kohlenstoff.
	99,97	—	
2,5	97,90	2,05	Lösung in Königswasser und gewichtsanalytische Bestimmung; Spuren von Kohlenstoff.
	97,85	2,12	
	97,87	2,01	Maßanalytisch nach Lösung mit H_2SO_4 im Kolben. SiO_2 gewichtsanalytisch ermittelt.
	97,87		
	97,87		
7,5	92,46	7,48	Maßanalytisch mit $KMnO_4$; SiO_2 gewichtsanalytisch ermittelt.
	92,51		
	92,52	7,46	Lösung in Königswasser und gewichtsanalytische Bestimmung.
	92,53	7,48	
15,0	84,72	14,91	SiO_2 gewichtsanalytisch und das Eisen nach Reduktion mit Mg maßanalytisch.
	84,63		
	84,96	15,04	Lösung in Königswasser und gewichtsanalytische Bestimmung.
	84,94	15,04	
20,0	80,01	19,97	Erst nach 40stündigem Kochen in Königswasser löslich; gewichtsanalytische Bestimmung.
	80,05	19,96	
	79,71	20,03	Aufschließung mit KOH und mit Zn + 1 Tropfen H_2PtCl_6 sowie Mg reduziert und mit $KMnO_4$ titriert.
	79,76		
21,9	77,68	21,98	SiO_2 gewichtsanalytisch und Eisen mit $KMnO_4$ titriert.
	78,05	21,94	Gewichtsanalytisch.
25,0	75,15	24,84	Gewichtsanalytisch.
	74,59	24,80	Mit $KMnO_4$ das Eisen titriert; SiO_2 gewichtsanalytisch.

Analysen-Tabelle.

Vermutlich % Si	% Fe bzw. Fe + Al	% Si	Art der Untersuchung		
27,4	72,75	27,22	Gewichtsanalytisch.		
	72,56	27,23	Eisen mit $KMnO_4$ titriert, SiO_2 gewichtsanalytisch.		
30,0	70,69	29,31	Gewichtsanalytisch.		
	70,27	29,29	Eisen mit $KMnO_4$ titriert.		
	70,34	29,29	Eisen mit KJ reduziert und Jod mit $Na_2S_2O_2$ titriert.		
40,0	59,75	40,21	Gewichtsanalytisch.		
	59,57	40,16	Eisen nach Mohr Verfahren titriert.		
50,0	53,36	46,23	Technisches Ferrosilizium von Witkowitz	Aufschluß NaOH Ni-Tiegel 0,56% Ca, Mg, Mn, P, C in Spuren.	
	52,76	47,03		KOH im Ni-Tiegel, noch 0,56% Ca und obige Spuren.	
	52,96	46,83		Aufschließen im Chlorstrom noch 0,64% Ca und obige Spuren, ebenfalls aufgefunden.	
	52,24	46,88			
	52,41	47,27		KOH im Ni-Tiegel, noch 0,40% Ca und Spuren wie früher.	
	49,59	47,21		Fe mit $KMnO_4$ titriert. (Reduktion mit Mg.)	
	49.61	47,23		Eisen mit $KMnO_4$ titriert (noch Reduktion mit Zu).	
52,2	47,87	51,73	Franz. Ferrosilizium.	SiO_2 gewichtsanalytisch und Eisen nach Mohrs Verf.	
	48,23			Gewichtsanalytisch.	
	47,90	51,78		SiO_2 gewichtsanalytisch, Eisen titrimetrisch nach Mohr.	
65,3	33,67	65,92	Eisen nach Molus Verfahren titriert und SiO_2 gewichtsanalytisch bestimmt.		
	33,62	65,93			
	34,02		Gewichtsanalytisch.		
79,3	20,52	79,37	Gewichtsanalytisch.		
	19,92	79,36	Eisen nach Mohr titriert und SiO_2 gewichtsanalytisch.		
90,0	6,26	91,21	Ca. % 2,19	Gewichtsanalytisch. Deutsches Ferrosilizium, technisch.	
	6,22	91,27	2,16		
93,0	5,09	93,44	1,38	Gewichtsanalytisch. Silizium, technisch vom Elektrischen Konsortium in Nürnberg.	
	5,12	93,47	1,38		

Untersuchung über die Oxydierbarkeit von Ferrosilizium.

Die Widerstandsfähigkeit des Ferrosiliziums gegenüber Agentien ist in beträchtlichem Maße von seiner Zusammensetzung abhängig. Man kann ein 50prozentiges Produkt wohl als ziemlich widerstandsfähig gegen oxydierende Einflüsse bezeichnen; dies wird auch nach den Literaturangaben von den einzelnen Eisensiliziden behauptet. Andererseits findet ja das Ferrosilizium in der Technik seine einzige Anwendung als Desoxydationsmittel (bei der Stahlbereitung usw.) und muß sich somit dabei oxydieren.

Diesbezügliche Versuche ergaben, daß kleine Splitter, von einem 50% Silizium enthaltenden Produkt, in der Lötrohrflamme nur oberflächlich verändert wurden; auch auf der Kohle erhitzt, blieb es im Inneren unverändert. Nur außen bildeten sich blau-graue und grünliche Überzüge, die wohl als Nitride oder Karbonitride, mit Kieselsäure gemischt, anzusprechen sein dürften.

J. Jas. Morgan[93]) will auf der leichten Oxydierbarkeit des Siliziums eine Schnellmethode zu dessen Bestimmung im Eisen begründen. Er erhitzt dazu 1 bis 4 g des feingepulverten Materials 20 Minuten zur Rotglut, wobei Graphit und Silizium oxydiert werden sollen; letzteres soll dabei in Siliziumdioxyd verwandelt werden, das dann beim Lösen des Metalls in Säure unverändert zurückbleibt; es braucht hierauf nur abfiltriert, gewaschen und gewogen werden. Diese Methode scheint recht praktisch, beim ersten oberflächlichen Ansehen, bei näherer Prüfung jedoch ergeben sich für die Ausführung große Schwierigkeiten, da die Temperatur eines Bunsenbrenners, den Morgan empfiehlt, nicht ausreicht. Diese Methode bietet vor der gewöhnlichen, nicht viele Vorteile, denn auch beim Auflösen des Eisens in Säuren hinterbleibt das vorhandene Silizium als Kieselsäure. Der Graphit, der nach obigem Verfahren verbrennen sollte, stört weiter nicht bei der Analyse, da er ja beim Veraschen des Filters entfernt wird oder bei einer Rektifikation der Kieselsäure hinterbleibt. Das

[93]) Industrial Review; Chem. W. 56. Ch. Z. 1887, 1268.

Glühen der Proben scheint nicht vorteilhaft zu sein, weil dadurch Eisenoxyd gebildet wird, das den Angriff durch Säuren erschwert. Außerdem ist anzunehmen, daß höher silizierte Eisensorten sich nur mehr sehr wenig, durch Glühen bei den empfohlenen Temperaturen, oxydieren werden. Was reines Silizium betrifft, so schwanken die Angaben darüber sehr beträchtlich; nach H. Deville und nach Wöhler ist es selbst bei Weißglut vollständig widerstandsfähig gegen Sauerstoff; nach Vigouroux[94]) sollte es sich bei raschem Erhitzen schon bei 400° entzünden und unter Feuererscheinung verbrennen. Diese Angabe wird durch Versuche von Tammann[95]) nicht bestätigt, der gepulvertes Silizium 10 Minuten lang an der Luft auf 800° C erhitzte und dabei keine Gewichtsaufnahme konstatieren konnte. Erst nach einer Erhitzung auf 1100° konnte er einen Angriff bemerken und nach 5 Minuten betrug die Sauerstoffaufnahme 3%. L. Weiß und Th. Engelhardt[96]) bestätigen die geringe Reaktionsfähigkeit des kristallisierten Siliziums, das nach ihnen bei 700°, in einem Sauerstoffstrom, vollständig unverändert bleibt.

Auch M. F. Matt (a. a. O. 9.) kommt zu ähnlichen Resultaten; er führt an; daß Ferrosilizium bei 1100° im Sauerstoffstrome, ohne Zugabe von Bleisuperoxyd, nicht vollständig oxydiert wird.

Es war nun wünschenswert, Anhaltspunkte über die Sauerstoffaufnahme des Ferrosiliziums bei höheren Temperaturen genaueres zu erfahren und deshalb wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt. Dazu wurde ein 50% Silizium enthaltendes Ferrosilizium gewählt, das einerseits heute vielfach in der Technik verwendet wird, andererseits auch sozusagen die Mittelstellung zwischen Eisen und Silizium einnimmt.

Zwei Proben von 0,2935 und 0,8533 g wurden in Porzellantiegeln erhitzt; Nr. 1 auf einem großen Teclu - Brenner und Nr. 2 auf einem Münchner - Brenner. Hierdurch erreichte die Temperatur im Innern der Tiegel 850 bis etwa 900°. Nach

[94]) C. R. 120, 267. Ch. Z. 1895, I, 628.
[95]) Z. f. anorg. Ch. 43, 370. Ch. Z. 1905, I, 722.
[96]) A. a. O. 51.

Tabelle über die Sauerstoffaufnahme von Ferrosilizium.

Probe 1																								
Zeit in Stunden	2	9	15	20	27	34	41	45	52	59	66	73	80	84	91									
Gewichtszunahme in Milligramm	4,0	6,1	9,0	9,6	10,7	13,0	14,7	15,8	17,2	18,9	20,0	20,3	20,9	21,7	22,3									
Gewichtszunahme in Prozenten	1,36	1,65	3,07	3,27	3,65	4,43	5,01	5,38	5,86	6,44	6,81	6,92	7,12	7,40	7,60									
Probe 2																								
Zeit in Stunden	7	11	18	25	32	39	46	50	57	64	71	78	84	88	91									
Gewichtszunahme in Milligramm	22,5	27,7	36,9	41,9	46,3	49,7	54,1	57,3	60,9	63,7	66,0	67,6	69,7	71,1	71,7									
Gewichtszunahme in Prozenten	2,67	3,25	4,33	4,91	5,43	5,82	6,34	6,72	7,14	7,47	7,74	7,92	8,15	8,33	8,40									

mehrstündiger Erhitzung wurde jeweils die Gewichtszunahme festgestellt. Die Tabellen zeigen die so gewonnenen Resultate. Wie diese ergeben, findet anfänglich eine etwas raschere, später langsamere Sauerstoffaufnahme statt. Um die Verhältnisse auch bei höherer Temperatur kennen zu lernen, kamen die Tiegel in kleine Platinfolieöfen von Heräus, die eine Temperatur von rund 1100° erreichen ließen. Auch hierbei ergab sich ein ähnliches Verhalten, da anfänglich die Oxydation stärker ist, als später. Es war auch bei dieser Versuchsanordnung, in absehbarer Zeit, keine vollständige Oxydation zu erreichen, weshalb diesbezügliche weitere Versuche unterlassen wurden.

Was die Versuchsanordnung betrifft, so war das feinst gepulverte Ferrosilizium, in dünner Schichte am Boden der Porzellantiegel (Berliner M.) ausgebreitet worden; die Erhitzung fand ohne Deckel statt, so daß die Luft ungehindert Zutritt hatte. Bei beiden Versuchen wurde das Produkt nach mehrstündigem Erhitzen allmählich dunkel-schwarzbraun, dann ging die Farbe in eine schokoladebraune über und das Material frittete etwas zusammen. Nach längerem Erhitzen, besonders im elektrischen

Widerstandsofen, wurde die Farbennuance wieder lichter, bis schließlich das charakteristische Rot des Ferrioxyds zur Herrschaft kam.

Tabelle über die Sauerstoffaufnahme im Heräustiegelofen.

Versuch Nr.		1.				2.				
Zeit in Stunden	im Ganzen	98	105	112	119	98	105	112	116	123
	im elektrischen Ofen	.7	14	21	28	7	14	21	25	32
Gewichtszunahme in Milligramm		29,8	32,2	34,0	34,2	87,8	95,3	102,5	104,4	107,5
Gewichtszunahme in Prozenten		10,15	10,97	11,58	11,65	0,29	11,17	12,01	12,24	12,60

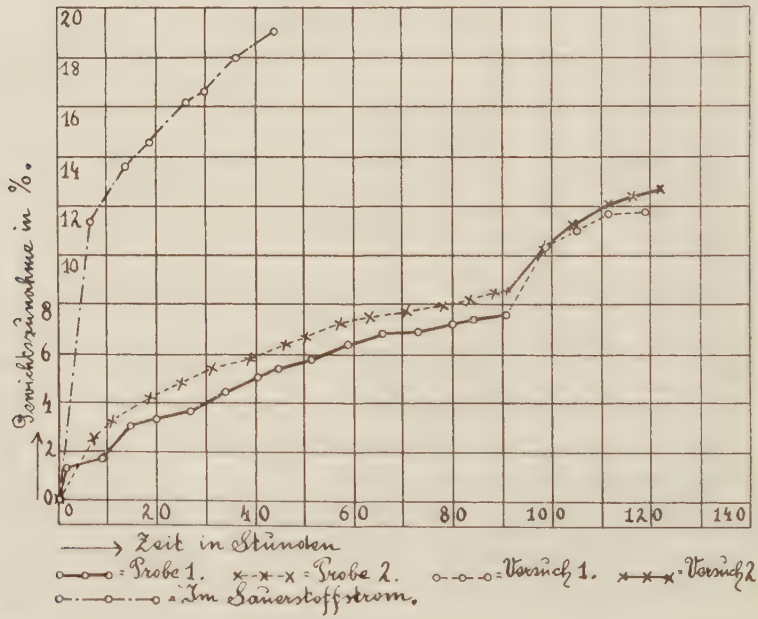
Gewichtszunahme im Sauerstoffstrom.

Zeit in Stunden	7	14	19	26	30	37	44
Gewichtszunahme in Milligramm	29,0	35,0	37,5	41,4	43,0	46,2	48,8
Gewichtszunahme in Prozenten	11,26	13,64	14,65	16,14	16,76	18,00	19,02

Um die Oxydation möglichst rasch zu erzielen, wurde eine Probe in Sauerstoffatmosphäre im Widerstandsofen (kleiner Platinfolietiegelofen von Heräus) erhitzt. Zu diesem Versuche kamen 0,2566 g (50prozentiges Ferrosilizium von Witkowitz) zur Anwendung. Die Substanz kam in dünner Schicht auf den Boden eines unglasierten Rosetiegels, durch dessen Rohr ein Strom trockenen Sauerstoffes eingeleitet wurde. Der Verlauf der Gewichtszunahme ist hier, wie die vorstehende Tabelle zeigt, ein viel rascherer als bei den vorhergehenden Versuchen. Für analytische Zwecke, wie es sich Morgan gedacht, ist auch bei diesen Temperaturen die Reaktion noch zu langsam. Außerdem verbrennt etwa vorhandener Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, so daß bei einer indirekten Berechnung, die hier ja anzuwenden wäre, fehlerhafte Resultate entstünden.

Die Verhältnisse unter den verschiedenen Versuchsbedingungen lassen sich am besten aus dem beigegebenen Schaubilde ersehen.

Kurve über die Oxydierbarkeit des Ferrosiliziums.



Über das spezifische Gewicht von Ferrosilizium.

Der Einfluß, den der Siliziumgehalt von Eisensiliziumlegierungen auf deren Dichte ausübt, ist ein recht beträchtlicher. Der Umstand, daß derselbe zurzeit noch nicht genauer studiert worden ist, war einer der schwerwiegendsten Gründe gewesen, die mich bestimmt hatten, diese Untersuchungen auszuführen, besonders auch deshalb, weil auf diesem Gebiete eine Unmenge sich vielfach widersprechender Literaturausgaben existieren, die keinen klaren Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zu erlangen gestatten. Es war auch nicht ausgeschlossen, vielleicht bei Aufstellung einer Kurve, die Dichte der Siliziumeisenlegierungen darstellend, Diskontinuitäten aufzufinden. Diese konnten möglicher Weise einen Beitrag, zur Kenntnis der einzelnen Eisensilizide, liefern. Fernerhin hoffte ich, die heute verlassene Schnellmethode, der Wertbestimmung des Ferrosiliziums auf Grund seines spezifischen Gewichtes, neu beleben zu können. Diese Methode hatte J. Rothe (a. a. O. 52) selbst für orientierende Vorversuche verworfen und auch für die zolltechnische Praxis nicht empfohlen. Gerade für letztere erscheint sie mir überaus zweckmäßig, insbesondere bei Verwendung der von mir angegebenen Dichtebestimmungswage[97]), mit der eine derartige Bestimmung in etwa 2 Minuten ausgeführt werden kann. Man kann also leicht Stichproben machen und sich schnell überzeugen, ob der angegebene Siliziumgehalt stimmt, worauf es ja gerade beim Zollwesen ankommen dürfte.

J. Rothe verwendete zu seinen Untersuchungen Handelsprodukte verschiedener Reinheit, so daß die von ihm gefundenen Werte weder als absolute, noch als Vergleichswerte dienen konnten.

Es schien daher geboten, diese Beziehungen an möglichst einwandfreiem Material nachzuprüfen. Besonders auch deshalb, weil H. v. Jüptner[98]) eine Reihe von Angaben über das spezifische Gewicht von Ferrosilizium mit 20 bis 30%

---

[97]) Zentralbl. f. Min. Geol. usw. 1910, Nr. 11, 447.

[98]) Grundzüge der Siderologie 1902, 134.

Siliziumgehalt macht, die ein ganz abnormes Verhältnis zeigen. So soll die Dichte eines 23 bis 24prozentigen Produktes höher sein, als die eines 20prozentigen.

Weil einerseits eine größere Anzahl von Legierungen und andererseits auch für Laboratoriumsversuche schon ziemliche Mengen hergestellt werden sollten, so mußte, wegen des hohen Preises, von reinem, kristallisierten Silizium, als Ausgangsmaterial, abgesehen werden. Außerdem war es ja mit einem guten technischen Produkt auch möglich, Vergleichsmaterial zu erzielen. Wie gesagt, auf ganz einwandfreie, absolute Werte, sollte keine Rücksicht genommen werden. Die Materialien waren, wie im Abschnitte „Analyse" genauer ausgeführt ist, untersucht und alle Verhältnisse auf deren Siliziumgehalt, als maßgebenden Hauptfaktor, bezogen.

Die große Zahl von Literaturangaben über die Dichte des Ferrosiliziums macht es unmöglich, hier alle anzuführen, doch sei wenigstens eine orientierende Übersicht, besonders über ältere Werte, gegeben. Am Ende dieses Abschnittes ist eine Skizze wiedergegeben, in der die verschiedenen spezifischen Gewichte eingetragen sind. Die Grenzwerte wurden verbunden und ergeben so das Schaubild, welches die großen Verschiedenheiten der Angaben zu erkennen erlaubt.

Die Ansicht von Dr. Hake (a. a. O.), daß die spezifischen Gewichte von Ferrosilizium, wenn in einer Kurve aufgetragen, teils über, teils unter die Verbindungslinie von Silizium mit Eisen fallen, habe ich nur dann bestätigt gefunden, wenn für Eisen die Dichte von etwa 7,1 angenommen wird; bei $d = 7{,}8$ fällt nur ein ganz kleiner Teil der Kurve — von zirka 30 bis 35% Siliziumgehalt — über diese Verbindungslinie. Er folgert, daß bis 60% Silizium eine Volumskontraktion, bis 40% Siliziumgehalt eine Expansion des Volumens eintrete. Wie später gezeigt wird, ist dies nicht zutreffend, weil immer eine Volumskontraktion stattfindet, die bei höherem Siliziumgehalt etwas stärker bemerkbar wird. Die Kurve, die sich nach den von Guertler und Tammann gegebenen Werten errechnen läßt, zeigt überall eine beträchtliche Kontraktion, besonders bei niederem Siliziumgehalt.

Zusammenstellung von Literaturangaben über das spezifische Gewicht von Ferrosilizium (und Silizium).

Autor	Zeit	Gewichts % Si	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen
Strohmayer	1811	2,2—9,3	7,3241—6,7777	bis zu 5,4 % C enthaltend
Wöhler	1856	100	2,49	
Harmensig	1856	100	2,493	
Miller	1862	100	2,337	
Hahn	1863	10,09—30,86	7,018—6,239	20,2 % Si d = 6,611 Formel = Fe_2 Si
Deville	1863	100	2,490—2,493	für graphitförmiges d = 2,044
A. C. Winkler	1864	100	2,194—2,197	
J. L. Smith	1879	15,10	6,50	0,60 % Graphit enthaltend
Turner	1889	0,19—9,80	7,560—6,924	11 verschiedene
R. A. Hadfield	1889	2,67—16,00	7,38—5,303	6 Proben
Vigouroux	1895	100	2,35	amorph
H. Moissan	1895	20,2	7,00	Formel Fe_2 Si
G. de Chalmot	1896	25,2 und 46,22	6,36 und 4,851	Formeln Fe_3Si_2 und $FeSi_2$
P. Lebeau	1899	(33,3)	6,17	Formel Fe Si
G. de Chalmot	1899	12—46	6,8—4,85	mit 25 % Si d = 6,36
P. Lebeau	1902	20,0 und 50,0	6,85 und 5,40	Formeln Fe_2 Si und $FeSi_2$
H. v. Jüptner	1902	20,50—29,62	6,54—6,10	in feingepulvertem Zustande 10 verschiedene Proben
Guertler und Tammann	1905	0,06—98,1	—	führen die Volumina der Regull und Gewichte an
B. L. Vanzetti	1906	19,01—34,10	5,76—6,29	4 von den 16 Proben haben die Formel Fe Si, 2 davon Fe_2 Si
J. Rothe	1907	11,58—77,29	6,46—2,93	9 verschiedene Proben
L. Weiß und Th. Engelhardt	1910	97,40—98,52	2,3013—2,3454	in CCl_4 bei 19° C bestimmt auf luftleeren Raum bezogen
Hake	1911	10—96	6,74—2,30	60 Proben verschiedener Herkunft
M. F. Matt	1911	34,8—82,1	6,1—3,0	22 Untersuchungen

Ausführung der Dichtebestimmungen.

Es war beabsichtigt, eine ganze Versuchsreihe über die spezifischen Gewichte des Ferrosiliziums aufzustellen und deshalb wurde die Dichte der ganzen Stangen der Legierungen auf einer genauen hydrostatischen Wage ermittelt; ferner kamen Teile und Bruchstücke von denselben auf der von mir angegebenen Mineralien - Dichte - Bestimmungswage zur Untersuchung. Weiterhin sollte das spezifische Gewicht der gepulverten Proben mit Hilfe eines Pyknometers auf einer feinen analytischen Wage ermittelt werden. Diese Methode sollte die genauesten Werte liefern und besonders Fehler, die durch Poren und Einschlüsse bei den ganzen Stücken hervorgerufen werden können, möglichst ausschalten. Als Bestimmungsflüssigkeit diente Tetrachlorkohlenstoff.

Der Vollständigkeit halber wurde das spezifische Gewicht der feingepulverten Proben auch noch mittels eines Volumenometers nach Palzow ermittelt.

Die zwei folgenden Tabellen enthalten die Zusammenstellung der Resultate, die mit der hydrostatischen Wage und der von mir angegebenen Dichtewage gefunden wurden. Es ist dazu nur zu bemerken, daß weit abweichende Werte, die durch Blasen, Hohlräume und Verunreinigungen bedingt waren, nicht angeführt sind.

Tabelle der spezifischen Gewichte von Ferrosilizium auf der hydrostatischen Wage ermittelt.

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm^3	Spezifisches Gewicht	Bei Temperatur in Celsius	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
0,02	0,04	26,23	3,34	7,89	16,8	jeweils sechs Hufnägel auf einmal genommen	7,87
		26,00	3,33	7,83	16,8		
		25,71	3,26	7,89	16,8		
2,0	3,88	161,99	21,02	7,70	16,3	Stange	7,71
		65,75	8,87	7,41	17,5	etwas blasiges Gußstück	
		41,46	5,37	7,72	17,2	der Aufguß	
7,5	13,80	155,99	21,02	7,42	16,3	Stangen	7,42
		89,44	12,03	7,42	16,3		
		31,70	4,27	7,42	17,5	der Aufguß	
15,0	25,83	30,83	4,44	6,97	18,2	ziemlich kompakt	6,97
		40,00	6,25	6,57	16,3	stärker porige Stücke	—
		29,39	4,41	6,66	18,2		
		24,84	3,86	6,44	18,2		
		27,85	4,11	6,77	18,2	sogar mit Loch	
20,0	33,04	135,17	20,32	6,65	18,0	Stangen	6,69
		115,98	17,24	6,73	18,0		
21,9	35,62	31,71	4,85	6,54	18,5	Stange, ziemlich schön	6,54
		73,24	11,38	6,44	18,5	etwas porige Stücke	—
		44,86	6,87	6,53	18,5		
		39,11	6,06	6,45	18,5		
24,8	39,42	90,85	14,37	6,32	18,7	Stangen	6,44
		66,21	10,16	6,52	18,8		
		50,61	7,80	6,48	18,8		
27,2	42,44	28,74	4,53	6,35	17,5	Stange	6,35
29,3	44,99	30,46	4,88	6,25	17,5	Stangen	6,25
		25,92	4,15	6,24	17,5		
		28,54	4,57	6,25	18,5		
		32,76	5,26	6,23	18,5		

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm^3	Spezifisches Gewicht	Bei Temperatur in Celsius	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
40,2	57,04	23,85	4,53	5,29	18,3	Stangen	5,33
		22,97	4,32	5,32	17,5		
		13,05	2,43	5,37	17,8		
46,8	63,45	26,11	5,81	4,49	17,5	stark porös	4,76
		39,72	8,45	4,70	17,5	Produkt aus Witkowitz, im Kohlerohr umgeschmolzen	
		25,24	5,32	4,74	17,5		
		28,73	6,03	4,61	17,5		
		26,01	5,46	4,76	17,5		
		29,62	6,21	4,77	17,5	kristallisiertes Produkt aus Witkowitz	
		31,08	6,36	4,81	17,5		
		29,52	6,17	4,79	17,5		
51,8	67,96	25,57	5,93	4,31	17,3	kristallinisches Produkt französischer Herkunft (von P. Fraenkel in Wien bezogen)	4,36
		28,94	6,68	4,33	17,3		
		13,25	3,04	4,36	17,3		
		17,25	3,97	4,35	17,5		
		22,88	5,23	4,36	17,5		
		16,59	3,37	4,89	17,5	graue porige Knollen aus obigem ausgelesen	—
		13,85	3,30	4,19	17,5		
		11,01	2,91	3,78	17,5		
65,9	79,23	28,27	8,46	3,34	17,7	Stücke vom Regulus	3,33
		13,65	4,11	3,32	17,7		
79,4	88,38	41,84	15,48	2,70	17,7	Stücke eines Regulus	2,72
		38,12	13,89	2,74	17,7		
		19,80	7,56	2,62	17,7	etwas Graphit anhaftend	
		9,04	3,45	2,62	17,7		
93,4	96,55	28,31	12,09	2,34	17,4	Bruchstücke von technischem Silizium (Elektrochem. Konsortium Nürnberg)	2,33
		12,15	5,17	2,35	17,4		
		16,48	7,15	2,30	17,4	etwas porös	—
95,0	97,50	33,81	14,62	2,31	17,4	Technisches Silizium aus Mannheim	2,31

Übersichtstabelle zur Dichtebestimmung auf der M. v. Schwarzschen Wage (bei 17,5° C).

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm³	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
2,0	3,88	1,685	0,217	7,82	über die Gußform geflossen	7,82
		2,740	0,350	7,82	Bruchstück vom Knie	
		3,110	0,405	7,70	2 Kugeln (verspritztes Material)	
7,5	13,80	3,015	0,405	7,44		7,38
		2,190	0,302	7,30	Bruchstücke	
		2,045	0,270	7,31		
		2,902	0,390	7,43	2 Bruchstücke	
		3,170	0,435	7,44	5 Kugeln	
15,0	25,83	2,530	0,370	6,84		6,88
		2,945	0,432	6,83	etwas poröses Bruchstück	
		3,092	0,452	6,84		
		3,240	0,468	6,92	weniger porös	
		3,170	0,455	6,96	3 Kugeln	
		1,675	0,243	6,87		
20,0	33,04	2,980	0,440	6,75		6,74
		2,875	0,450	6,73		
		2,815	0,415	6,76	Bruchstücke	
		3,230	0,480	6,75		
		1,780	0,265	6,73		
		1,795	0,267	6,72		
21,9	35,62	2,780	0,420	6,62		6,60
		3,050	0,465	6,55		
		2,745	0,415	6,61		
		2,735	0,410	6,63	Bruchstücke	
		1,980	0,300	6,61		
		1,960	0,300	6,53		
		2,735	0,415	6,60		
		2,065	0,315	6,60		

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm^3	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
		2,953	0,453	6,53		
		2,905	0,440	6,60	Bruchstücke	
		2,690	0,408	6,58		
24,8	39,42	2,965	0,450	6,58	2 Bruchstücke	6,54
		3,130	0,480	6,53		
		1,773	0,223	6,48	Bruchstücke	
		1,950	0,300	6,50		
		2 270	0,360	6,30		
		2,795	0,440	6,33	Bruchstücke	
		2,905	0,470	6,18		
27,2	42,44	2,510	0,405	6,21		6,29
		3,040	0,475	6,38	3 Kugeln	
		2,510	0,400	6,26		
		2,933	0,463	6,34	Bruchstück	
		2,188	0,350	6,24	etwas poröses Stück	
		2,470	0,406	6,07	poröses Bruchstück	
		2,398	0,393	6,00	stärker poriges Stück	
		2,297	0,367	6,25	Bruchstück	
		2,448	0,410	5,94	stark poröses Stück	
		3,220	0,510	6,30		
29,3	44,99	2,908	0,463	6,29		6,28
		2,508	0,400	6,28		
		1,893	0,303	6,24	Bruchstücke	
		2,120	0,335	6,32		
		1,955	0,310	6,29		
		2,035	0,325	6,28		
		2,274	0,360	6,31		

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm^3	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
40,2	57,04	2,530	0,474	5,47	Bruchstücke	5,44
		2,955	0,545	5,43		
		2,778	0,518	5,39	etwas poröses Stück	
		2,990	0,550	5,43	Bruchstücke	
		2,842	0,524	5,42		
		2,355	0,435	5,42		
		2,240	0,410	5,47		
		2,875	0,520	5,47	2 Bruchstücke	
46,8	63,45	2,725	0,562	4,86	Bruchstücke	4,85
		2,761	0,580	4,76		
		2,315	0,490	4,73	etwas poröses Stück	
		2,067	0,430	4,82	Bruchstück	
		2,642	0,546	4,83	2 Bruchstücke	
		2,783	—	4,88	Bruchstücke (Ferrosilizium Witkowitz)	
		3,270	—	4,89		
		1,940	—	4,88		
51,8	67,96	2,960	0,673	4,32	Teilweise etwas rissige Bruchstücke. (Französisches Ferrosilizium bezogen von P. Fraenkel, Wien.)	4,39
		2,743	0,623	4,39		
		2,863	0,653	4,40		
		2,953	0,678	4,37		
		1,893	0,440	4,39		
		1,660	0,380	4,38		
65,9	79,23	2,960	0,920	3,22	Bruchstücke	3,30
		2,265	0,682	3,33		
		1,170	0,380	3,08	stärker verunreinigt	
79,4	88,38	2,563	0,950	2,69	2 Bruchstücke	2,69
		2,875	1,100	2,62		
		2,415	0,882	2,73		
		2,460	0,937	2,63		
		3,086	1,150	2,76	3 Bruchstücke	

Silizium % Gewicht	Silizium % Atom	Absolutes Gewicht in g	Volumen in cm^3	Spezifisches Gewicht	Bemerkungen	Spezifisches Gewicht im Mittel
93,4	96,55	2,855	1,205	2,38	Bruchstücke	2,38
		2,335	0,993	2,36		
		2,295	0,962	2,38		
		2,038	0,856	2,38		
95,0	97,50	2,448	1,022	2,33	ein technisches Ferrosilizium aus Mannheim	2,32
		1,480	1,040	2,30		
		2,930	1,245	2,34		
3,0	—	1,975	0,295	6,63	ein im Hochofen hergestelltes Produkt aus Witkowitz	6,76
		7,350	1,080	6,81		
		4,465	0,655	6,84		
		1,197	0,177	6,76		
10,0	—	2,638	0,380	6,90	desgleichen	6,82
		2,586	0,376	6,86		
		2,973	0,445	6,68		
		3,970	0,580	6,86		
16,0	—	6,515	1,067	5,46	ein technisches Ferrosilizium aus Witkowitz	6,04
		3,035	0,500	6,05		
		2,740	0,455	6,02		
		2,001	0,333	6,05		
50,0	—	2,783	0,568	4,88	desgleichen	4,88
		3,270	0,670	4,89		
		1,940	0,395	4,88		

Dichtebestimmungen mit dem Pyknometer.

Die Bestimmungen der spezifischen Gewichte mußte für diese genauen Messungen mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen werden, weil Wasser auf die Substanzen etwas einwirkte und besonders bei den hochprozentigen Ferrosiliziumproben, die wohl durch Spuren von Kalziumsilizid und Kalziumphosphid verunreinigt waren, zu einer, wenn auch schwachen, so doch bemerkbaren Gasentwicklung Veranlassung gaben. Tetrachlorkohlenstoff schien wegen seines höheren spezifischen Gewichtes zweckmäßiger als Alkohol, den J. Rothe verwendet hatte. Weil das Pulverisieren dieser Stoffe ziemlich viel Mühe machte und auch außerdem nicht die ganzen Probestücke zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes geopfert werden sollten, so mußten extrakleine Pyknometer angefertigt werden. Modifizierte Muthmannsche Pyknometer, deren Fuß verbreitert wurde, damit sicheres Stehen auf der Wage gewährleistet war, erwiesen sich als sehr zweckmäßig. Die nachstehende Tabelle enthält die so ermittelten Resultate, die nicht auf den luftleeren Raum bezogen wurden. Bemerkt muß noch werden, daß das reine Silizium (nach dem Kühneschen Verfahren dazu hergestellt) nicht wie die anderen Proben pulverisiert wurde, sondern in Form von kleinen Kristallen zur Anwendung kam.

Tabelle der spezifischen Gewichte von Ferrosilizium nach pyknometrischen Bestimmungen (bezogen auf Wasser von 4° C).

Silizium		Spezifisches Gewicht	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Temperatur	Im Mittel
Gewichts %	Atom %					
0,01	0,04	7,883	19,2	7,882	19,2	7,883
2,0	3,88	7,785	19,7	7,783	19,8	7,784
7,5	13,80	7,354	19,2	7,350	19,7	7,352
15,0	25,83	7,032	20,2	7,032	20,3	7,032
20,0	33,04	6,693	20,3	6,698	20,2	6,696
21,9	35,62	6,546	20,0	6,545	20,0	6,546
24,8	39,42	6,430	19,6	6,434	19,4	6,432
27,2	42,44	6,249	18,8	6,247	19,0	6,248
29,3	44,99	6,199	19,5	6,196	21,0	6,198
40,2	57,04	5,378	21,6	5,377	21,6	5,378
46,8	63,45	4,876	21,4	4,875	21,5	4,876
51,8	67,96	4,406	21,5	4,406	21,3	4,406
65,9	79,23	3,366	21,8	3,367	21,8	3,367
79,4	88,38	2,787	21,8	2,786	21,8	2,787
93,4	96,55	2,362	21,8	2,363	21,8	2,363
95,0	97,50	2,321	21,9	2,323	21,8	2,322
100	100	2,309	22,6	2,309	22,6	2,309

Versuche mit dem Volumenometer.

Um alle gebräuchlichen Methoden der Dichtebestimmung durchzuführen, wurde das spezifische Gewicht der Ferrosiliziumproben auch mit Hilfe eines Volumenometers nach Paalzow[99]) ermittelt. Es scheint diese Methode bei porösen Stücken sehr vorteilhaft zu sein. Die Genauigkeit dieser Messungen ist allerdings keine besonders große und man darf höchstens die erste Dezimalstelle der Dichtezahl als verläßlich ansehen. Um die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, wurde ein solches Volumenometer angefertigt, das für die zur Verfügung stehenden, nur kleinen Mengen (etwa 1 bis 2 cm^3) berechnet war. Das obere Glasgefäß faßte rund 5 cm^3 und die sich daranschließende erweiterte Röhre besaß ein Volumen von genau 10 cm^3 bei 17,5° C. Es wurden zu den Messungen möglichst gleiche Mengen der feingepulverten Substanz verwendet, um etwa auftretende Fehler zu verringern. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, war die Übereinstimmung der einzelnen Resultate, besonders bei den spezifisch schweren Proben, keine besonders gute, was ja bekanntermaßen in der Methode begründet ist. Es scheint daher das Volumenometer, bei der Dichtebestimmung von Ferrosilizium, nur für eine orientierende Untersuchung empfehlenswert, hochwertiges Ferrosilizium und besonders technisches Silizium, die oftmals porös und deren Dichte schon ziemlich gering, lassen die Anwendung des Volumenometers, manchmal vielleicht, am Platze erscheinen.

[99]) Wied. Ann. 13, 322—335. Ch. Z. 1887, 586, Tafel IV, 7.

Tabelle der spezifischen Gewichte von Ferrosilizium nach den Bestimmungen im Volumenometer.

(Temperatur 17 bis 18° C.)

Silizium		Gewicht in Gramm	Spezifisches Gewicht[100])		Bemerkungen
Gewichts %	Atom %				
7,5	13,80	12,5002	7,40	7,32	Pulver
15,0	25,83	12,0878	7,02	—	7,12 bei einem Stück von 14,1896 g
20,0	33,04	10,1770	6,73	6,70	und 6,67
		14,9547	6,68	6,74	ein Stück
21,9	35,62	10,8677	6,43	6,65	Pulver
24,8	39,42	10,5727	6,35	6,48	
27,2	42,44	10,9440	6,27	6,25	
29,3	44,99	11,0727	6,22	6,12	
40,2	57,04	8,9020	5,32	5,36	
46,8	63,45	7,3090	4,83	4,88	
51,8	67,96	7,1300	4,36	4,43	
65,9	79,23	5,4970	3,31	3,37	
79,4	88,38	4,2800	2,80	2,78	
93,4	96,55	3,5280	2,33	2,37	
95,0	97,50	2,6600	2,31	2,32	
100	100	2,1960	2,29	2,31	

[100]) Hier sind von einer größeren Anzahl die am besten übereinstimmenden Werte angeführt.

Vermöge der Einfachheit der Handhabung eignet sich das Paalzowsche Volumenometer für solch rasche Untersuchungen, wenn es nicht auf besondere Genauigkeit ankommt. Zu beachten ist bei diesen Untersuchungen, daß die Proben immer wohl getrocknet werden.

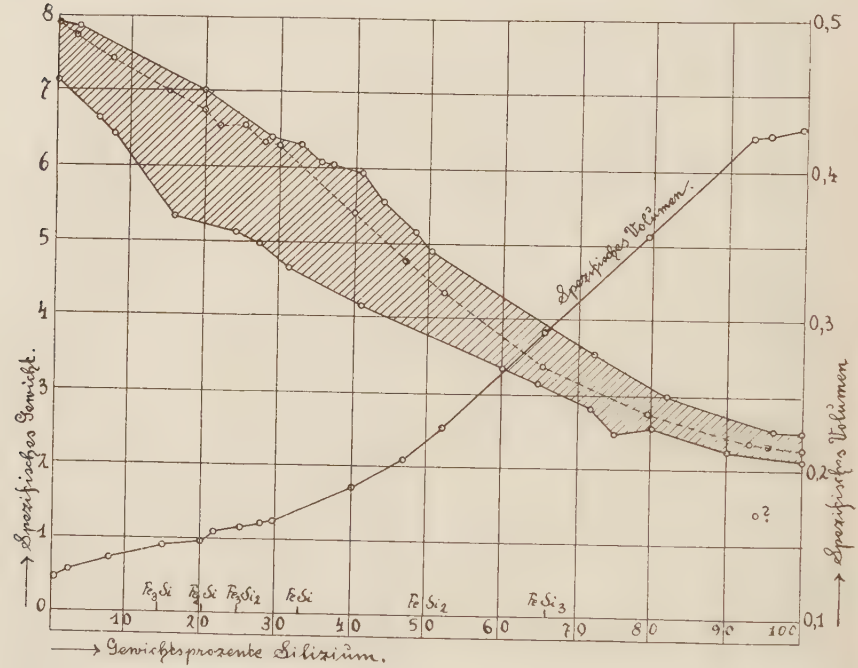
Eine Nebeneinanderstellung der Resultate der einzelnen Methoden der Dichtebestimmungen scheint mir nicht nötig. Von einigem Interesse dürfte dagegen das spezifische Volumen der Eisensiliziumlegierungen sein und deshalb wurde die nebenstehende Tabelle aufgestellt, deren Werte aus den Dichtebestimmungen mit dem Pyknometer errechnet sind.

Tabelle der spezifischen Volumen von Ferrosilizium nach den pyknometrischen Bestimmungen.

Silizium Gewichts%	0,01	2,0	7,5	15,0	20,0	21,9	24,8	27,2	29,3	40,2	46,8	51,8	65,9	79,4	93,4	95,0	100
Silizium Atom%	0,04	3,88	13,80	25,83	33,04	35,62	39,42	42,44	44,99	57,04	63,45	67,96	79,23	83,38	96,55	97,50	100
Spezifisches Volumen	0,1269	0,1285	0,1360	0,1422	0,1493	0,1528	0,1555	0,1601	0,1614	0,1859	0,2051	0,2270	0,2970	0,3588	0,4232	0,4307	0,4331
Temperatur C°	19,2	19,7	19,4	20,2	20,2	20,0	19,5	18,9	20,2	21,6	21,5	21,4	21,8	21,8	21,8	21,8	22,6

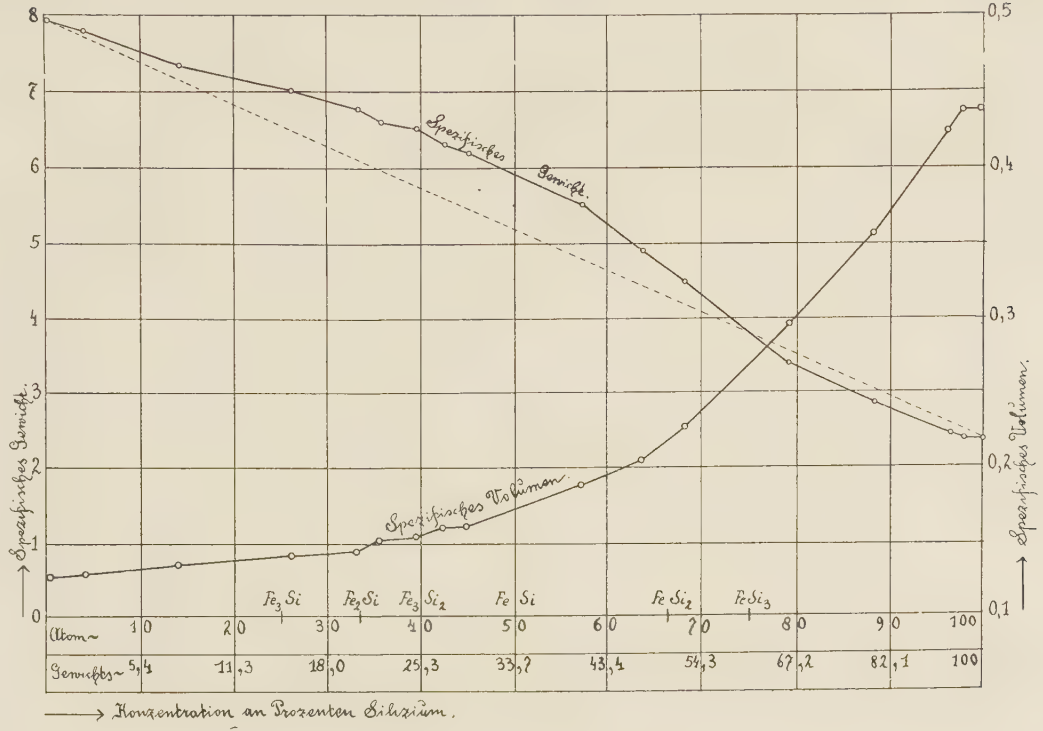
Spezifisches Volumen und Kurve aus den in der Literatur angegebenen spezifischen Gewichten des Ferrosiliziums.

(Die gestrichelte Linie zeigt die im Texte angegebenen pyknometrischen Werte.)



Spezifisches Volumen und spezifisches Gewicht von Ferrosilizium

(nach den pyknometrischen Werten).



Bestimmung der Leitfähigkeit.

Der Einfluß den Silizium — ein Nichtmetall — auf das Elektrizitätsleitungsvermögen von Eisen ausübt, war, aus Analogie zu anderen Metallen, als ein beträchtlicher zu erwarten. Eine ziemlich umfassende Arbeit über den elektrischen Widerstand von Eisensiliziumlegierungen veröffentlichte E. Gumlich (a. a. O.[101]); er beschränkte sich aber nur auf Proben mit niederem Siliziumgehalt, so daß eine weitere Untersuchung dieser Verhältnisse geboten erschien. Im Anhange einer Arbeit von W. Muthmann, L. Weiß und J. Scheidemandel[102]) findet sich noch eine Angabe über den Widerstand von Siliziumstangen (aus den Karbidwerken Meran), der nach Messungen von Schmidt — im Prüfungsamte III der Münchener Elektrizitätswerke — 472,66 bis 509 Ohm pro mm^2/m beträgt. H. Le Chatelier[103]) und ihm folgend H. v. Jüptner (a. a. O. II, 152 und III, 117) schließen aus der Leitfähigkeit — die auch für niedere Siliziumgehalte angegeben wird —, daß das Silizium im Gußeisen und Stahl in Form einer festen Lösung vorhanden sei. Der Zuwachs des Leitungswiderstandes für 1% Silizium betrage etwa 14 Mikrohm. W. Guertler[104]) behandelt in seiner Zusammenstellung über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen die Frage, ob zwischen Konstitution und Leitfähigkeit dieser, Beziehungen bestehen. Er betrachtet Matthiessens Ansichten als veraltet und erwähnt die von Le Chatelier, Roozeboom, Rayleigh u. a. m. Es kann hier nur darauf und auf die reichlichen Literaturangaben bei Guertler verwiesen werden.

Liebenows Ansicht, daß Verbindungen sich in der Leitfähigkeitskurve durch scharfe Spitzen anzeigen, wird von Guertler dahin modifiziert, daß wohl chemische Verbindungen

---

[101]) Er findet für reines Eisen 0,12 Ohm pro mm^2 und für Eisen mit 5% Silizium 0,70 Ohm. Mit zunehmenden Siliziumgehalt findet anfänglich lineare Zunahme des Widerstandes statt; bei 8% Si aber, wird diese beträchtlich größer.

[102]) Liebigs Annalen 355, 136.

[103]) Bull. de la Soc. d'Encouragement 3, 743—744.

[104]) Z. f. anorg. Ch. 51, 397.

bei scharfen Spitzen dieser Kurve zu erwarten seien; es ist aber nicht unbedingt nötig, daß chemische Verbindungen solche Spitzen besitzen müssen. Guertler stellt bezüglich der Leitfähigkeit von Legierungen fünf allgemein gültige Gesetze auf. In dem Abschnitte: „Eisen mit verschiedenen Zusätzen", behandelt er auch den Einfluß des Siliziums auf Eisen, indem er sich besonders auf die Arbeiten von Barret, Brown und Hadfield[105]) stützt. In der angegebenen Kurve läßt sich die von Benedicks aufgefundene Regelmäßigkeit, daß gleiche Atome Mangan, Silizium und Kohlenstoff in gelöstem Zustande das Elektrizitätsleitungsvermögen des Eisens um gleiche Beträge erniedrigen, wohl erkennen. Die Kurve, von der allerdings nur ein kurzes Stück mit niederem Siliziumgehalt ausgeführt ist, bestätigt auch, daß Silizium mit Eisen Mischkristalle zu bilden vermag, die Guertler und Tammann schon früher aufgefunden hatten. Die von K. Baedeker[106]) gemachten Angaben über die Elektrizitätsleitung in Legierungen stützen sich besonders auf die schon von Guertler erwähnten Untersuchungen, so daß hier nur darauf verwiesen sein soll.

Experimenteller Teil.

Die Legierungen waren, besonders wegen der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Stangenform hergestellt worden. Es war allerdings nicht möglich gewesen, von allen Legierungen solche herzustellen, da bei zunehmendem Siliziumgehalt die Sprödigkeit so beträchtlich anstieg, daß man schon 30% Si enthaltende Produkte mit der Hand auseinanderbrechen konnte. Die nebenstehende Tabelle zeigt eine Übersicht über das vorliegende Material.

Übersichtstabelle über das zur Leitfähigkeitsbestimmung vorliegende Material.

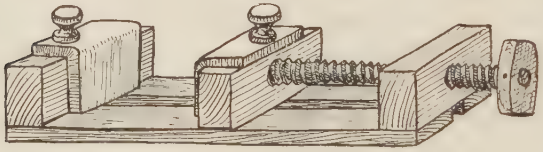
Gewichtsprozente Silizium	2,0	7,5		15,0			20,0		21,9			24,8		27,2	29,3			40,2
Länge in cm	14,3	14,2	7,8	2,6	2,8	2,9	4,0	11,8	13,4	4,5	4,6	8,0	5,4	9,2	3,2	2,4	3,1	3,2	2,8

[105]) Journ. Inst. Electr. Eng. 1902, 31, 674.

[106]) Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig 1911.

Die einzelnen Stäbe waren auf einer Karborundumschleifscheibe an den Enden möglichst eben abgeschliffen worden, um guten Kontakt erzielen zu können. Der Durchmesser der Stäbe war ein recht gleichmäßiger, dank der genau gebohrten und gut aufeinanderpassenden Gußform. Er schwankte nur von 13,75 bis 13,85 mm, so daß man im Mittel 150,0 mm^2 als Querschnitt annehmen kann.

Da die Leitfähigkeit der Metalle durch Beimengung nichtmetallischer Elemente beträchtlich verschlechtert wird, so war zu erwarten, daß eine Wheatstonsche Brücke zur Ermittlung des elektrischen Widerstandes, wenigstens soweit ausreichte, um sich über die Größenordnung desselben orientieren zu können. Die Schaltanordnung war in der von Kohlrausch empfohlenen Modifikation getroffen worden, bei der das stromliefernde Element, zwischen dem Schleifkontakte der Trommel und dem Scheitelpunkte der Widerstände, angeschaltet war. Die einzelnen Proben wurden in einer Holzzwinge eingeschraubt, deren Konstruktion aus der Skizze zu ersehen ist.



Zwinge zum Einspannen der Versuchsstäbe.

Um möglichst guten Kontakt zu erzielen, wurde jeweils zwischen die Enden der Stäbe und die Messingplatten der Zwinge einige Scheiben Stanniols gelegt. Der kleinste auf der Trommel vorhandene Vergleichswiderstand von 1 Ohm erwies sich noch als viel zu groß, so daß für die ersten Versuche ein solcher von $^1/_{10}$ Ohm angeschaltet werden mußte, der bei sämtlich eingestellten Stöpseln 0,005 Ohm Widerstand besaß. Im Laufe der Messungen wurde letzterer zum Vergleich verwendet, da auch der $^1/_{10}$ Ohm-Widerstand noch nicht genügende Genauigkeit erreichen ließ. Die ganze Anordnung bewährte sich aber nicht, da die ermittelten Werte, wohl infolge der wechselnden und ganz unkontrollierbaren Übergangswiderstände recht schwankende waren. Um letztere wenigstens beiläufig kennen zu lernen, wurde ein Stück einer Messingstange, von 15 mm Durchmesser und 2,85 cm Länge,

unter denselben Bedingungen, eingespannt und der dabei auftretende Widerstand ermittelt. Dabei konnte wohl dieser minimale Betrag[107]) des Widerstandes vom Messingstück, wenigstens bei den orientierenden Vorversuchen, vernachlässigt werden. Bei dem Vergleichswiderstand von 1 Ohm ergab die Messung für die Übergangswiderstände 0,006 Ohm, während bei dem von $^1/_{10}$ Ohm ein solcher von 0,00564 Ohm ermittelt wurde. Später zeigte sich, daß dieser Widerstand in größeren Grenzen schwankte, was wohl darauf zurückzuführen, daß das Stanniol eine kleine Fettschichte besitzt und vielleicht auch in einer etwas zu dicken Zwischenlage angewendet worden war. Diese Schwankungen waren besonders, bei Verwendung des 0,005 Ohm Vergleichswiderstandes, deutlich; die Werte des Gesamtwiderstandes der Anordnung wurden so zu 0,002442 Ohm bestimmt, während bei Verwendung der schwachen Vergleichswiderstände 0,001337 Ohm dafür ermittelt worden waren. Es wurde nun auch noch versucht, das blanke Messing ohne die Stanniolzwischenlage einzuspannen. Dabei traten nun verhältnismäßig gleichmäßigbleibende Widerstände auf, welche etwa 0,002268 Ohm betrugen. Diese sind allerdings zu den hier in Frage kommenden Beträgen, von etwa 0,0015 bis 0,0001 Ohm, so beträchtliche, daß an eine genauere Bestimmung des zu messenden Widerstandes, so gar nicht zu denken war. Es mag aber doch interessant sein, einige so ermittelte Resultate über den so gefundenen spezifischen Widerstand anzuführen, die nach der Formel $X = \frac{a}{1000\,a} \cdot w \cdot \frac{q\ (\text{in cm}^2)}{l\ (\text{in cm})}$ berechnet wurden; sie lassen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem Siliziumgehalt erkennen. Vergleiche die nachstehende Tabelle.

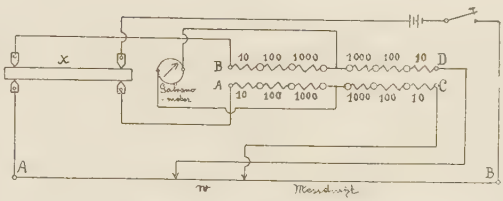
---

[107]) $W = c\ \frac{l}{q}$ $c = 0{,}0707$, $q = 117{,}715$ mm², $l = 0{,}0285$ m, $W = 0{,}00\,001\,221$ Ohm.

Tabelle des mit der Wheatstonschen Anordnung gefundenen Widerstandes.

Gewichtsprozente Silizium		2,0	7,5	15,0	20 0	24,8	27,9	29,3	40,2
Widerstand in Ohm für $\frac{cm^2}{cm}$	von	0,000018	0,000044	0,00011	0,00018	0,00018	0,00039	0,00040	0 00076
				0,00014		0,00022			
						0,00023		0,00048	
						0,00032			
	bis	0,000059	0,000057	0,00015	0,00026	0,00047	0,00142?	0,00071	0,00094

Wie aus diesen Werten ersichtlich, handelt es sich um sehr kleine Widerstände, die mit der vorliegenden Anordnung nur näherungsweise zu ermitteln waren. Es wurde deshalb eine Thomsonsche Doppelbrücke[105]) verwendet. Die Anordnung ist in dem Schema wiedergegeben. Der Meßdraht von Konstantan besaß 1000 mm Länge und hatte einen Widerstand von 0,1 Ohm. Bei den Versuchen wählt man zweckmäßig die Widerstände A gleich B, wie auch C = D, wodurch die Berechnung sehr vereinfacht wird. Es gibt dann $A = B = w_1$ und $C = D = w_2$. $X = w \cdot \frac{w^1}{w_2}$. Die Verschiebung der Schleifkontakte am Meßdraht erfolgt solange, bis das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigt; (es kam ein sehr hochempfindliches Spiegelgalvanometer zur Verwendung). Zur Prüfung der Anordnung wurde der Widerstand zweier Kupferdrähte von 0,5 m Länge und 7,8 bzw. 3,2 mm Durchmesser bestimmt. Es ergaben sich bei der Messung 0,00017 bzw. 0,00092 Ohm, was einem spezifischen Widerstand von 0,0156 bzw. 0,0148 Ohm entspricht, Werte, die die Genauigkeit der Methode bestätigen[109]).



Schaltschema der Thomsonschen Doppelbrücke.

Wie bei den vorhergehenden Messungen, wurden einige Lagen Stanniols auf die Endflächen der Versuchsstäbe gelegt und in der vorherbeschriebenen Presse eingespannt. An deren Kontaktplatten war einerseits ein längeres Kabel, andererseits ein starker Kupferdraht angeschraubt und zur Sicherheit auch angelötet worden. Diese wurden in Kontaktschrauben der Meßbrücke eingespannt.

[105]) Von Prof. Edelmann (München). Beschrieben in Ztschr. f. Elektrotechnik (Zentralbl. f. E.) 1886, 289 und Heydweiler, Hilfsbuch für die Ausführung elektrischer Messungen. Leipzig 1892, 121.

[109]) Der spezifische Widerstand von Kupferdraht wird im Österr. Ing.- u. Archt.-Kalender 1901 zu 0,018, im Kalender für Elektrotechniker 1897 zu 0,015 bis 0,017 Ohm angeführt.

Um den Widerstand der gesamten Zuleitung kennen zu lernen, wurde das vorher schon genannte Messingstück eingeklemmt und die Messung bewerkstelligt. Diese ergab 0,00285 bis 0,00288 Ohm bei direkter Einspannung und 0,00292 bis 0,00293 Ohm, wenn jederseits eine vierfache Lage entfetteten Stanniols aufgelegt worden war. Bei Verwendung einer 1 mm starken Schichte davon stieg der Widerstand auf 0,00337 Ohm, während eine 1 mm dicke, frisch abgeschabte Bleiplatte die geringsten Übergangsniederstände hervorrief. Diese waren nur 0,00280 bis 0,00281 Ohm. Die frischabgeschabte Bleiplatte schien somit den besten Kontakt zu ermöglichen, eine Annahme, die sich im Laufe der Versuche nicht bestätigte, denn es wurden damit bei den einzelnen Messungen recht schwankende Werte erzielt, so daß Versuche ganz ohne Zwischenmittel unternommen wurden. Auch diese ergaben keine befriedigenden Resultate. Eine galvanische Verkupferung der Enden der Versuchsstäbe erwies sich hier auch nicht zweckmäßig, wie die Messungen an 3 solchen zeigten. Zum Schlusse kam ich auf die Idee, mit dem Lötkolben[110]) eine dünne Schichte Zinn auf die Endflächen der Probestäbe aufzubringen. Diese Methode endlich ließ die Messungen mit der gewünschten Genauigkeit ausführen. Die nachstehende Tabelle zeigt die so gewonnenen Versuchsresultate. In einer zweiten Tabelle wurden die mit den verschiedenen Zwischenmitteln gefundenen Resultate zusammengestellt.

Die in einer Kurve aufgetragenen Widerstände zeigen im allgemeinen ein Anwachsen mit steigendem Siliziumgehalt. Der Verlauf ist aber kein kontinuierlicher, sondern es sind innerhalb der beobachteten Grenzen deutlich „Knickpunkte“ zu erkennen. Diese entsprechen ungefähr den Eisensiliziden, wie dies auch im Schaubilde angedeutet ist. Dadurch ist wohl die teilweise zweifelhafte Existenz des Silizides der Formel Fe_3Si wahrscheinlich gemacht; dasselbe gilt für die Verbindung Fe_3Si_2. Wodurch diese Knickpunkte veranlaßt werden, läßt sich heute noch nicht entscheiden. Tatsache ist, daß sie

[110]) Das Löten ging bei den höher siliziumhaltigen Proben nur nach vorhergegangenem Bürsten mit Messingdraht.

Übersichtstabelle der Widerstandsmessungen mit der Thomsonschen Doppelbrücke von den am Ende verzinnten Versuchsstäben.

Silizium Gewichts %	Silizium Atom %	Länge in cm	Spezifischer Widerstand in Ohm × 10^4 bei Messung 1.	2.	3.	4.	Bemerkungen
2,0	3,88	14,3	0,41	0,41	0,43	—	—
7,5	13,80	14,2	0,95	0,96	0,95	—	—
		7,8	0,93	0,92	0,92	—	
15,0	25,83	4,0	0,95	1,02	1,02	1,02	—
		3,0	1,10	1,10	1,10	—	porös
		3,0	1,30	1,16	1,30	—	stark porös
		3,0	0,86	1,10	0,86	—	—
		2,6	1,00	1,00	1,02	0,82	porös
20,0	33,04	13,4	1,44	1,47	1,53	1,44	—
		11,8	1,45	1,48	1,48	1,49	
21,9	35,62	8,1	4,59	4,53	4,59	—	unganz
		4,6	2,72	2,74	2,74	—	etwas Sprünge
		4,5	3,78	3,72	—	—	unganz
24,8	39,42	9,2	2,64	2,71	2,69	2,66	—
		7,2	2,78	2,70	2,71	2,71	
		5,4	3,37	3,33	3,43	—	unganz
27,9	42,44	3,2	5,31	5,31	5,37	—	—
29,3	44,99	3,2	8,37	8,27	8,17	8,27	—
		2,4	8,56	8,37	8,56	—	
40,2	57,04	2,8	14,8	—	—	—	—

Zusammenstellung der nach verschiedenen Arten mit der Thomsonschen Doppelbrücke gefundenen Werte.

Siliziumgehalt	Atom %	3,88	13,80	25,83	33,04	35,62	39,42	42,44	44,99	57,04
	Gewichts %	2,0	7,5	15,0	20,0	21,9	24,8	27,2	29,3	40,2
Spezifischer Widerstand in Ohm × 10^4										
Dünne, blanke Bleiplatten an die Enden gepreßt	von	0,54	1,2	4,6						
	bis	0,69	2,1	6,8						
Ohne Zwischenmittel	von			2,4	1,6	4,3	3,1	11,0	8,0	14,8
	bis			2,8	2,0	5,0	4,4	—	15,2	18,7
Mit galvanisch verkupferten Enden	von		0,90							
	bis		1,4							
Zinn an die Enden aufgelötet	von	0,41	0,95	0,95	1,44	2,72	2,64	5,31	8,17	14,8
	bis	0,43	0,96	1,10	1,53	2,74	3,37	5,37	8,56	—
Wahrscheinlichster Mittelwert		0,41	0,95	1,02	1,48	2,73	3,15	5,34	8,17	14,8

gerade an den Stellen der Kurve auftreten, an welchen chemische Verbindungen zu vermuten sind und hierdurch deren Existenz wahrscheinlich machen. Es dürfte daher in Hinkunft bei Untersuchungen von Metallegierungen wertvoll sein, deren Leitfähigkeit zu untersuchen. Es wird diese Methode zwar nie die „Thermische Analyse“ ersetzen können, doch scheint sie eine gute Ergänzung derselben darzustellen. So auch im vorliegenden Fall, wo im Guertler - Tammannschen

Kurve der zpezifischen Leitfähigkeit des Ferrosiliziums.

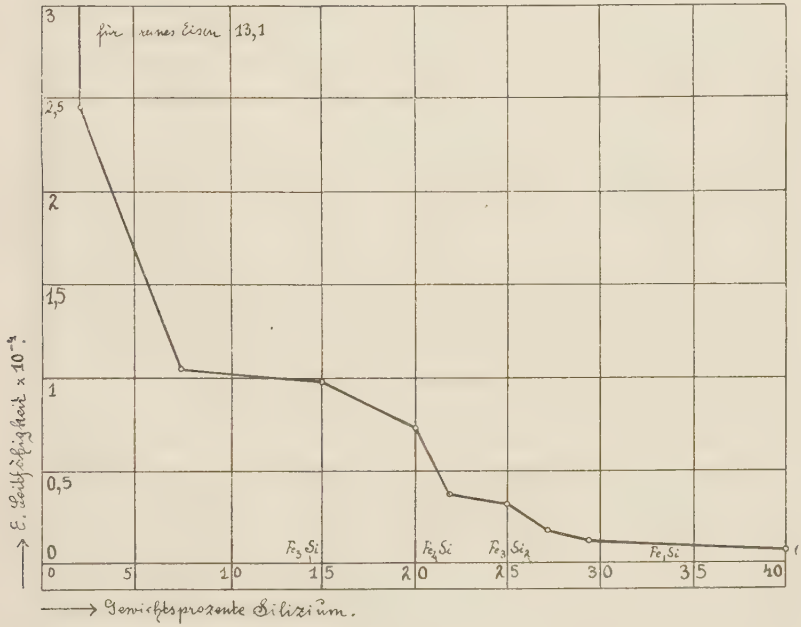
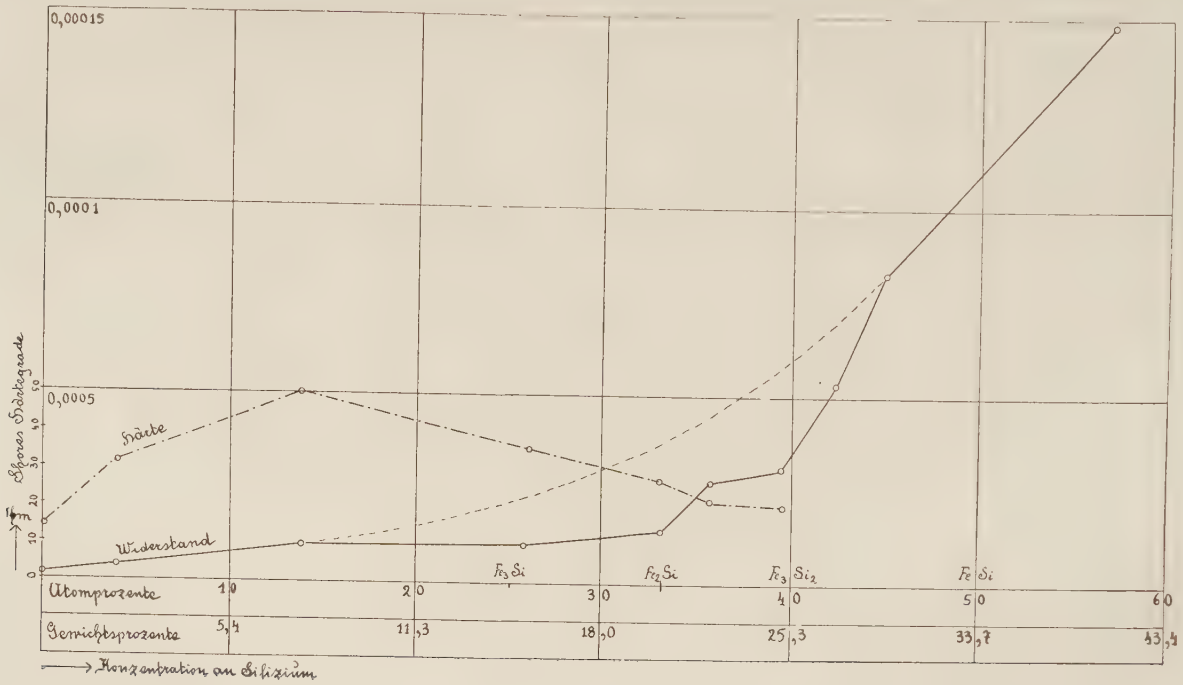


Diagramm für die Existenz dieser zwei erwähnten Eisensilizide keine Anhaltspunkte zu gewinnen waren. Ob diese Untersuchungen immer den gewünschten Erfolg haben werden, läßt sich derzeit allerdings noch nicht übersehen.

Die in den Tabellen angeführten Werte sollen keine absoluten darstellen, da ja das Material nicht von solcher Reinheit war, doch dürften sie als gute Vergleichswerte brauchbar sein. Im übrigen stimmen die für 2,0 und 7,5% Silizium gemessenen

Kurve des spezifischen Widerstandes von Eisensiliziumlegierungen und ihrer Härte.



spezifischen Widerstände mit den von Gumlich gefundenen gut überein. Als Mittelwert für 5% Silizium enthaltendes Eisen fand ich 0,0000705 Ohm, während Gumlich dafür 0,000070 Ohm anführt. Daraus ergibt sich, daß die Messungsresultate hier von den Absolutwerten nicht allzuweit abweichen. Leider konnten wegen der großen Sprödigkeit die höher silizierten Legierungen nicht mehr in Stangenform hergestellt werden, doch ist kaum daran zu zweifeln, daß deren Leitfähigkeit die Frage der Existenz der Verbindungen $FeSi_2$ und $FeSi_3$ entscheiden helfen könnte.

Wie Guertler[111]) schon erwähnte, läßt sich die Leitfähigkeitskurve mit Vorteil zur Erkennung einer Verbindung verwenden, wenn Mischkristalle vorliegen, die ohne Änderung ihrer Zusammensetzung schmelzen. In diesem Falle muß die Kurve bei Existenz einer Verbindung eine Spitze aufweisen, da ja nach beiden Seiten hin Mischkristalle auftreten, die sich durch scharfen Abfall der Kurve anzeigen. Es ist dies ein neues Kriterium zur Charakteristik einer Verbindung gegenüber einem homogenen, unverändert schmelzenden Mischkristall. E. Rieke[112]) erklärt die beobachtete Erniedrigung des Leitvermögens von Mischkristallen wohl dahin, daß sie durch Bindung freier Jonen entstehe.

In den vorliegenden Kurven zeigt sich bei etwa 15 Gew. % Silizium eine, wenn auch nur schwach ausgeprägte Spitze. Es ist daher die Verbindung Fe_3Si ziemlich sicher anzunehmen. Leider sind die Zwischenräume des Siliziumgehaltes bei den untersuchten Legierungen etwas zu groß gewählt worden, doch scheint sich auch für die Verbindung Fe_2Si im Verlaufe der Leitfähigkeitskurve eine Spitze anzudeuten. Für das Silizid der Formel Fe_3Si_2 ist diese wiederum leicht zu erkennen und liegt bei 25 Gew. % Silizium. Über die höher siliziumhaltigen Produkte läßt sich an Hand des vorliegenden Materials leider nichts entscheiden.

---

[111]) Z. f. anorg. Ch. 51, 431.

[112]) Z. f. Elektrch. 1909, 480. Allgemeine Vorträge über die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Metallurgie.

Die mikrographische Untersuchung der Legierungen.

Zur Herstellung der Schliffe wurden von den Legierungen entsprechende Stücke mit einem groben Hammer abgeschlagen, auf einer Karborundumscheibe 2 annähernd parallele Flächen angeschliffen und weiterhin auf Eisenplatten mit feinem Karborundpulver glattgeschliffen. Diese Methode scheint mir für so spröde Körper der Bearbeitung auf Schmiergelpapier vorzuziehen zu sein. Weiterhin wurden die Schliffe auf Spiegelglasplatten mit feinstem geschlämmten Schmiergel vorpoliert; manchmal ließen sich auch ganz feine Abziehsteine mit Vorteil verwenden. Zur Hochglanz-Politur verwendete ich eine rasch rotierende Tuchscheibe, auf die ununterbrochen geschlämmtes Aluminiumoxyd[113]) aufgespritzt wurde. Zur Untersuchung der Mikrostruktur diente ein kleines Metallmikroskop von E. Leitz und die Mikrophotogramme wurden mit dem großen Instrumente, das auch von obiger Firma stammte, ausgeführt.

Bemerkungen zu den einzelnen Schliffen.

Gewicht(Atom) % Silizium	
0,02 (0,04)	Die Köpfe von Hufnägeln, poliert und mit Kupferammonchlorid (oder durch Salpetersäure) geätzt, ergaben dicht aneinandergelagerte, ziemlich kleine Polygone von Ferritkörnern, was die Reinheit des Eisens bezeugt.
2,0 (3,88)	Der Schliff wird von verdünnter Salpetersäure (auch Salzsäure) rasch und gleichmäßig angegriffen und zeigt ein einheitliches Gefüge. Dies entspricht der Deutung von Guertler und Tammann, daß von 0 bis 33 Atom % Silizium eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen auftritt.
7,5 (13,80)	Auch dieser Schliff wird von verdünnter Säure gleichmäßig angegriffen. Im Mikroskope zeigt sich das Bild der Mischkristalle von Eisen mit dem Silizid Fe_2Si.
15,0 (25,83)	Starke, heiße Salzsäure greift diesen Schliff langsam, aber gleichmäßig an, wodurch im Bilde dicht aneinander gelagerte

[113]) Tonerde Nr. 1 oder 2 von P. F. Dujardin (Düsseldorf).

Kristallpolyeder erscheinen. Das Silizid der Formel Fe_3Si würde 25,00 Atom % Silizium enthalten und die vorliegende Legierung dieser Zusammensetzung ziemlich nahe kommen. Gewicht(Atom) % Silizium

Dieser Schliff wird von heißer konzentrierter Salzsäure nur langsam angegriffen. Bei etwa 100 facher Vergrößerung tritt die Struktur zum Vorschein, wie sie das Lichtbild 1 (v = 110) wiedergibt. Die chemische Verbindung Fe_2Si würde einen Gehalt von 33,33 Atom % Silizium verlangen. Kleine, würfelförmige vereinzelt eingelagerte Kristalle können vielleicht als solches betrachtet werden. Diese waren auch beim nächsten Präparate zu beobachten. 20,0 (33,04)

Nahe bei 34,7 Atom % Silizium liegt nach Guertler und Tammann ein Eutektikum. Von 35 bis 76 Atom % Silizium sollen Kristalle des Silizides FeSi in einem Eutektikum eingelagert, ausgeschieden werden. Zwischen 33 und 35 Atom % Silizium soll nach den beiden Autoren die Verbindung Fe_2Si neben einem Eutektikum auftreten. Das Lichtbild 2, welches nach Ätzung dieses Schliffes mit Salzsäure bei 250facher Vergrößerung hergestellt wurde, zeigt einzelne Kristalle vom Eisensilizid FeSi in Grundmasse eingebettet. Dieses erscheint im Bilde hell, weil es von Salzsäure fast gar nicht angegriffen wird. Die Grundmasse wird bei dieser Ätzung dunkel. Zu bemerken ist noch, daß Gontermann (l. c.), aus Analogie zu vielen anderen Fällen, eine etwas andere Annahme über die Bedeutung der Kristallart Fe_2Si macht, als die beiden angeführten Autoren. Leider ist es derzeit noch nicht möglich eine Entscheidung zu treffen, da beide Deutungen theoretisch zulässig sind. 21,9 (= 35,62)

Ein mit Salzsäure geätzter Schliff ergab ein dem vorigen ganz analoges Gefüge, nur mit dem Unterschiede, daß hier die Kristalle des Eisensilizides FeSi in größerer Menge auftraten, wie dies ja auch dem Diagramme zu entnehmen ist. Zum Unterschiede wurde ein Schliff dieser Legierung auch mit heißer Natronlauge angeätzt, welche hier die an Silizium reicheren Kristalle stärker angreift als die Grundmasse, die davon weniger enthält. Die Kristalle erscheinen daher dunkel in der hellen Grundmasse, wie auch das Lichtbild 3 bei rund 250 facher Vergrößerung zeigt. Zu bemerken ist noch, 24,8 (= 39,42)

daß dem Silizide Fe_3Si_2 ein Gehalt von 40,00 Atom % Silizium zukommen müßte. Es würde seiner Zusammensetzung nach zwischen dieser und der nächstfolgenden Probe liegen.

Gewicht(Atom) % Silizium

27,2 (42,44) Das Lichtbild 4 zeigt bei 250facher linearer Vergrößerung die Struktur eines Schliffes mit 42,44 Atom % Silizium nach dem Ätzen mit Salzsäure. Es nehmen die Kristalle des Silizides FeSi an Quantität zu.

29,3 (44,99) Die mikrographische Untersuchung ergibt hier denselben Befund. Der Schliff, mit Kalilauge geätzt, zeigt das Vorherrschen der Kristallart FeSi im Gefüge der Legierung. Diese Beobachtungen decken sich mit dem Guertler - Tammannschen Zustandsdiagramm. Bei 50 Atom % Silizium soll die gesamte Masse der Legierung aus Kristallen des Silizides FeSi bestehen. Das mikroskopische Bild ähnelt dem von den beiden Autoren gegebenem Nr. 5, Tafel II (a. a. O.), nur, daß hier die, die Kristallpolyeder trennenden Mengen von Eutektikum mehr Fläche einnehmen. Dieses erschien im Bilde hell auf dunklem Grunde, da es von der Lauge nur wenig angegriffen wurde.

40,2 (= 57,04) Bei diesem Schliff, der mit Kalilauge geätzt worden, blieben die Kristallpolyeder hell, während das hier mehr Silizium (als diese) enthaltende Eutektikum von der alkalischen Ätzlösung stärker angegriffen wird und somit dunkel erscheint.

46,8 (63,45)
51,8 (67,96) Wegen der zerbröckelnden Eigenschaft und der vielen Hohlräume war von diesen Legierungen kein guter Schliff herzustellen. Bei 66,64 Atom % Silizium würde die Verbindung $FeSi_2$ liegen, die Pick und andere Autoren in großen Blöcken — also bei ganz langsamer Abkühlung — aufgefunden haben. Diese beiden Produkte stammten aus Ferrosiliziumfabriken und zeigten schon dem freien Auge ein grobkristallisches Gefüge. Im Guertler - Tammannschen Diagramm gibt sich diese Verbindung allerdings nicht zu erkennen, doch wenn man berücksichtigt, daß die Abkühlungsverhältnisse bei einer so großen Masse viel günstigere für die Trennung der Kristalle vom Eutektikum sind, so ist die Annahme dieser Verbindung dann wohl möglich.

65,9 (79,23) Einem Gehalt von 75,00 Atom % Silizium würde das von Naske (a. a. O.) isolierte Silizid $FeSi_3$ entsprechen. Von

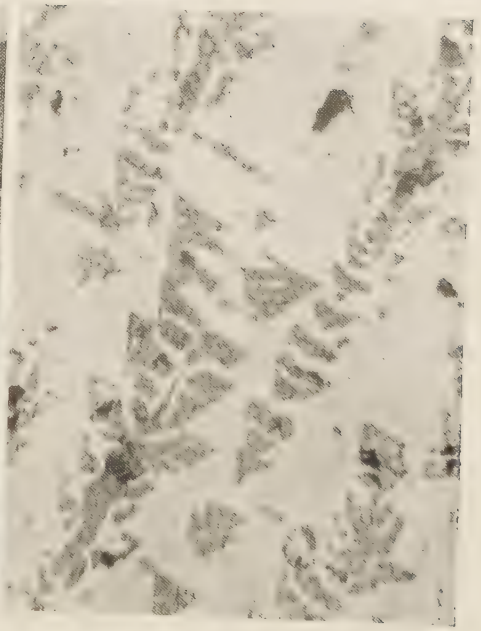
v = 110.

Nr. 1. 33,04 Atom % Si.

v = 250.

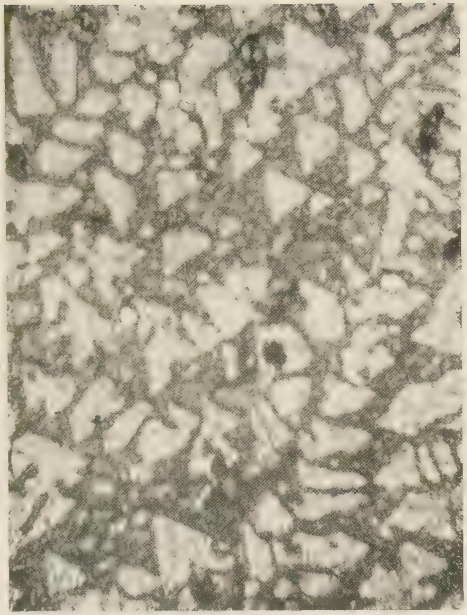
Nr. 2. 35,62 Atom % Si.

v = 250.



Nr. 3. 39,42 Atom % Si.

v = 250.



Nr. 4. 42,44 Atom % Si.

v = 4.

Nr. 5. 88,38 Atom % Si.

v = 35.

Nr. 6. 96,55 Atom % Si.

dieser Probe ließ sich auf die gewöhnliche Art kein halbwegs guter Schliff gewinnen, da sie geradezu in der Hand zerbröckelte. Nur durch Schleifen auf einem ganz feinen Karborundumabziehsteine, unter fortwährend fließendem Wasser, das die losgerissenen Teilchen wegführte, konnte eine einigermaßen ebene Oberfläche erzielt werden. Darauf waren schon mit dem freien Auge langgestreckte Kristalle zu erkennen, ähnlich denjenigen, die das nächste Bild, Fig. 5, zeigt. Nach dem oben genannten Diagramm müssen sich von 76,00 Atom % Silizium an, Siliziumkristalle in einem Eutektikum eingelagert, ausscheiden.

Gewicht(Atom) % Silizium

Schon ohne Ätzung sind bei diesem Präparate — sogar auf Bruchflächen — die langgestreckten Kristalle von Silizium zu erkennen, da die Grundmasse sehr spröde ist, dunkler erscheint und so diese Differenz hervorruft. Beim Schleifen bröckelt sie leicht etwas aus, während die Siliziumkristalle dabei schönen Glanz annehmen. Diese sind hier in größerer Menge als beim vorigen Produkt. Das Lichtbild 5 zeigt bei 4 facher Vergrößerung dieses Strukturelement.

79,4 (= 88,38)

In guter Übereinstimmung mit dem vorher genannten Diagramm zeigt diese Probe die Zunahme der Menge an Siliziumkristallen, wie dies auch das Lichtbild 6 bei 35 facher Vergrößerung veranschaulicht. Es sind die langgestreckten Kristalle des Siliziums dicht aneinander gelagert. Durch Ätzung mit Kalilauge wurden sie etwas relief gemacht und sind, wie auch im Bilde gut zu erkennen, nur durch kleine Mengen von Eutektikum voneinander getrennt.

93,4 (= 96,55)

Kristallplättchen von reinem, kristallisiertem Silizium — nach dem Kühneschen Verfahren hergestellt — zeigten sechsseitigen Habitus. Manchmal waren auch langgestreckte Kristallaggregate zu beobachten. Diese Plättchen lassen sich wohl am besten als auf einer Oktaederfläche liegende Oktaeder erklären, besonders da die Spaltbarkeit nach diesen Flächen zu gehen scheint. Die langgestreckten Kristalle scheinen nach einer auf dieser Ebene senkrecht stehenden Richtung, der trigonalen Achse, stärker ausgebildete, vielleicht teilweise auch verzwillingte, jedenfalls aber verzerrte Oktaeder zu sein.

100,0 (= 100,00)

Mikroskopische Untersuchung von technischem Ferrosilizium.

10,0% Si Dieses Produkt stammte aus Witkowitz und wies eine körnige Bruchfläche auf. Im Schliffe waren Graphitplättchen zu erkennen. Salzsäure griff die Schliffläche unter Wasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Entwicklung ziemlich rasch an. Über die Mikrostruktur ist nichts bisher unbekanntes zu sagen.

Albro[111]) hatte technisches Ferrosilizium untersucht, aber er beschränkte sich auf Proben mit über 32% Siliziumgehalt. Er will in 75, 50 bis 52 prozentigem, als auch in einem nur 32% Si enthaltendem Ferrosilizium, Siliziumkriställchen gefunden haben, die sich als Körnchen und Oktaeder gezeigt hätten. Dies scheint bei letzterem Produkte unwahrscheinlich, ausgenommen es handelt sich um einen zufälligen Einschluß.

50,0 und 52,2% Si Proben dieser Zusammensetzung wurden von starker, selbst heißer Natronlauge auf der Schliffläche erst nach 16 Stunden etwas angeätzt. Silizium würde sofort unter heftiger Wasserstoffentwicklung angegriffen werden. Im Mikroskope sowohl, als auch dem unbewaffneten Auge zeigten sich bis mehrere zentimeterlange Kristalle, die wohl als das Silizid $FeSi_2$ anzusprechen sind, obwohl sich im Guertler-Tammannschen Diagramm dafür keine Andeutung findet. Das nach Albro zu erwartende freie Silizium war selbstverständlich nicht in diesen Produkten aufzufinden.

16,0% Si Die Schliffläche einer Probe (aus Witkowitz) wurde von Salzsäure sehr langsam angegriffen und zeigte dann im Mikroskop ein ziemlich gleichmäßiges Gefüge. Vereinzelte Graphitplättchen waren eingelagert zu sehen. Typische Kristallformen von den Verbindungen der Formel Fe_3Si oder Fe_2Si waren nicht zu erkennen.

[111]) Electrochem. and metallurgical Industry 3, No. 11, 423—426 und No. 12, 459—463.

Über die Kristallographie der Eisensilizide.

Die Kristallform des Siliziums wurde schon von Sénarmont[115]) als reguläre Oktaeder erkannt. P. v. Groth führt in der chemischen Kristallographie[116]) an, daß vermutlich zwischen Mn_3C und Fe_3C Isomorphie mit Mn_3Si und Fe_3Si bestehe; es seien unvollständig ausgebildete trikline Kristallformen. Das Ferrosilizium der Formel $FeSi_2$ soll in den Fabriken oft in zentimetergroßen regulären Tetraedern erhalten werden. Eigentümlicherweise gibt Lebeau[117]) für MnSi und FeSi tetraedrische Kristallformen an und erwähnt das Silizid der Formel $FeSi_2$ aber gar nicht. Ein Silicoferromangan Fe_3Si, mit 20% Mn und 2% C wurde von Spencer[118]) und Mallard[119]) untersucht und als Triklin pseudohexagonal bestimmt. Weiterhin beobachtete Stead[120]) ein Produkt ($MnFe_3$) (CSi) mit 56,8% Mn, 34,8% Fe, 3,9% C und 3,3% Si, das Spencer (a. a. O.) als rhombisch-bipyramial erkannte. Frémy bestimmte die Kristallform des Silizides FeSi als Oktaeder und Moissan spricht die Form als kleine prismatische Kristalle an. Das Silizid Fe_3Si_2 bildet nach Pick und Conrad (a. a. O.) oktaedrische Kristalle und kann bei der Ferrosiliziumfabrikation oft beobachtet werden; das Silizid der Formel FeSi kristallisiere in Tetraedern, die oft zu nadelförmigen Gebilden aneinandergewachsen seien. Über das Silizid $FeSi_2$ führen die beiden Autoren nur an, daß es kleine, glänzende, dunkelgraue Kristalle bildet.

Es wäre sehr wünschenswert gewesen, hier ausgedehntere kristallographische Untersuchungen zu machen, doch war leider, trotz jahrelanger Bemühungen, kein Material zu erhalten gewesen. Schön ausgebildete Ferrosiliziumkristalle sind eben ein Zufallsprodukt, das gelegentlich bei der Herstellung im großen auftritt, aber nicht so leicht im Laboratorium planmäßig hergestellt werden kann. Der Freundlichkeit der

[115]) Ann. chem. phys. 1856 (3) 47, 169.
[116]) 1906, I, 53.
[117]) C. R. 1899, 128; 933.
[118]) Min. Magaz. London 1903, 13; 196.
[119]) Bull. soc. min. Paris 1878, 2; 47.
[120]) Journ. Iron and Steel Inst. 1901, I, 79.

Bosnischen Elektrizitäts - Aktiengesellschaft war eine Kristalldruse zu verdanken, die hier beschrieben werden soll. Sie bestand aus einem 50 prozentigem Produkt und wies mehrere zentimeterhohe, etwa 8 mm starke, dreiseitige und sechsseitige Säulchen auf, deren Oberfläche nicht vollständig ausgebildet war, sondern analog den Ätzfiguren, ein Maschenwerk zeigte. Auf der Fläche, auf der sie aufgewachsen waren, zeigte sich dasselbe Maschwerk, aus gleichseitigen Dreiecken bestehend. Die Kristallform möchte ich als scheinbar nach der trigonalen Achse verlängert ausgebildete Oktaeder ansprechen, ähnlich wie sie auch öfter bei (elementarem) gediegenem Kupfer auftritt. Die dreiseitigen Formen könnte man wohl als nach einer binären Achse verlängerte Tetraeder ansehen. Bestimmtes läßt sich wegen der schlechten Ausbildung der Kristalle nicht sagen. Zu bemerken bleibt noch, daß bei den Schliffen die Kristallform des Silizides FeSi sich unzweifelhaft als Tetraeder erwies, wie ja die Mikrophotographien klar zeigten.

Fernerhin ist die Beobachtung von Guertler und Tammann (a. a. O. 172) zu erwähnen, daß die Mischkristalle von Eisen mit dem Silizide Fe_2Si beim Zerschlagen in Würfel von 1 bis 4 mm Kantenlänge zerspringen, was im großen und ganzen an Hand der vorliegenden Proben zu bestätigen ist. In allerletzter Zeit hat A. de Schülten[121]) einige von H. Moissan und seinen Schülern dargestellte Silizide, Karbide und Boride kristallographisch untersucht und gefunden, daß das Silizid FeSi in regulären, oft nach einer binären Achse verlängerten Tetraedern auftritt; das Silizid der Formel $FeSi_2$ bildet glänzende, eisengraue, sehr dünne, aus Aggregaten von Kristallen mit quadratischer Kontur, aufgebaute Lamellen. Die Arbeit von Albro[122]) mit einer Anzahl von Mikrophotographien, aber ohne eine theoretische Erklärung trägt zur Kenntnis der Kristallographie der einzelnen Eisensilizide nichts bei.

[121]) C. R. 152, 1107. Ch. Z. 1911, 1788.

[122]) Electrochem. and metallurgical Industry (3) No. 11, 423.

Über die Härte der Eisensiliziumlegierungen.

In der Literatur sind wiederholt Angaben über Siliziumstahl zu treffen. Einige Autoren führen an, daß Siliziumstahl den Kohlenstoffstahl an Härte nicht nur erreichen, sondern sogar übertreffen soll. Einzelne Untersuchungen über den Einfluß, den Silizium auf die mechanischen Eigenschaften von Eisen auszuüben imstande ist, reichen schon bis zum Anfange des vorigen Jahrhunderts zurück. So fand Mushet[123]), daß Eisen mit Quarz geschmolzen, stahlartig, also härter würde. Auch schon Berzelius und Strohmayer hatten ähnliche Beobachtungen gemacht. In Becks[124]) Geschichte des Eisens findet sich auch eine Angabe von Karsten, daß Eisen schon durch 0,37% Silizium härter werde. Boussingault[124]) glaubt, Silizium könne im Stahle den Kohlenstoff ersetzen. Jannoyer[124]) meint allerdings, daß Silizium einen schlechten Einfluß auf Stahl ausübe und ist somit im Gegensatze zu Caron[124]), der behauptete, es verbessere das Eisen. Von neueren Untersuchungen ist besonders L. Guillets [125]) anzuführen. Eingehender noch befaßte sich auch Hadfield[126]) und W. Mrazek[127]) mit Siliziumstahl. Barker[128]) sowie auch Robert Austens, Turner, Tilden (1887) beschäftigten sich mit Untersuchungen von Eisen mit einem Siliziumgehalt von 0 bis etwa 0,5%. Neuestens veröffentlichte A. G. Bisset etwas über „Silicon-Steel[129]) und Ch. F. Burgess mit J. Aston[130]) machen die Angaben, daß Eisenlegierungen mit 1% Siliziumgehalt noch leicht gesägt werden können, solche mit 6 bis 7% Silizium sind sehr hart und spröde, jedoch mit dem Drehstahle ist dabei eine Bearbeitung noch möglich. W. Guertler und G. Tammann[131]) erwähnen, daß die Härte der Kristallkonglo-

---

[123]) Ann. de Chem. et de Physique 1821, 9; 417.

[124]) Band IV, 222 und 282 sowie 796. V, 17.

[125]) Les aciers spéciaux 1904 und Siliziumstahl, Revue de Met. 7, 1.

[126]) Journ. of Iron and Steel Inst. 1889, II, 222.

[127]) Jahrb. d. k. k. Bergak. Leoben, 20, 406.

[128]) On the influence of Silicon on Iron. Journ. of the Iron and Steel Inst. 1903, II, 12 und 312.

[129]) Iron Age, Aug. 25, 1910.

[130]) Elektrochem. Ztg. 1912, 194.

[131]) A. a. O. 177.

merate mit wachsendem Eisengehalte abnimmt. Silizium sei härter als Quarz; die Verbindung FeSi sei nur wenig weicher, während das Silizid der Formel Fe_2Si etwa dem Apatit an Härte gleichkomme. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Härte der Mischkristalle stark, bis zur Flußspathärte ab. Weil sonst nicht viele zahlenmäßige Angaben gemacht worden sind, so war es von einigem Interesse die Härte der ganzen Reihe von Legierungen zu ermitteln. Das Shoressche Skleroskop[132]) erschien als das geeignetste Instrument.

Experimentelles.

Die Probestücke wurden nach der metallographischen Untersuchung, zu der sie ja schön eben hatten geschliffen werden müssen, für diese Härtebestimmungen verwendet. In den Fällen, wo sie nicht planparallele Flächen besaßen, wurden sie auf Asphalt aufgekittet. Die Messung der Härte nach der Shoresschen Methode ging nur bei den kompakten Stücken gut, die auch mindestens 2 cm^3 Volumen hatten. Bei kleineren Stücken, die besonders von den höher siliziumhaltigen Proben vorlagen, konnten keine konstanten Werte erzielt werden. Einerseits dürfte dies in der zu geringen Masse und andererseits in den vielen Spaltrissen begründet sein, die diese Materialien durchzogen. Viele davon brachen auch bei diesen Untersuchungen in Stücke, da sie dem Drucke mit dem sie auf den Amboß des Apparates gepreßt werden mußten, nicht gut Widerstand leisteten. Die Messungen wurden sowohl mit dem Universalhammer mit Diamantspitze, als auch mit dem Stahlhammer, der eine vergrößerte Aufschlagfläche besitzt, ausgeführt. (Ersterer mit U. H. letzterer V. H. im folgenden bezeichnet.) Die Werte verhalten sich nach Shore:

U. H.	3	6	9	12	15	18	20	23
V. H.	5	10	15	20	25	30	35	40

[132]) Diese Härtebestimmungen wurden im Laboratorium der Maschinenfabrik Krauss & Co. ausgeführt, für deren Entgegenkommen möchte ich auch hier meinen Dank zu sagen nicht versäumen.

Diese Angaben wurden durch Parallelversuche bestätigt gefunden. Die nachstehenden Tabellen zeigen die mit dem Shoresschen Skleroskop gefundenen Härtezahlen.

Silizium Gewichts%	Silizium Atom%	Werte für V. H.						V. H im Mittel	U. H.	Bemerkungen
0,01	0,04	24	23	25	26	25	23	24	14	2 Köpfe von Hufnägeln in Schraubenmuttern gelötes und abgeschliffen
		24	23	24	23	25	23			
2,0	3,88	56	57	56	55	54	55	56	31	Untere Seite vom Aufguß
7,5	13,80	73	74	76	76	73	—	74	50	Untere Seite vom Aufguß
10	18,4	47	49	51	50	52	48	50?	29?	Technisches Ferrosilizium von Witkowitz
15,0	25,83	64	65	64	64	63	—	64	35	Untere Seite vom Aufguß
16	27,6	62	58	60	64	60	56	60	33	Technisches Ferrosilizium von Witkowitz
20,0	33,04	47	45	46	48	48	48	47?	27?	DieWerte sind wegen der Kleinheit nicht sicher
21,9	35,62	42	36	42	36	37	42	38?	22?	Desgleichen
24,8	39,42	34	36	35	33	34	40	35?	20?	Desgleichen
27,2	42,44	ganz ungleichmäßig						—	—	Das Material war von vielen Sprüngen durchsetzt
29,3	44,99	35	36	46	47	—	—	—	—	Ebenso
40,2	57,04	44	45	44	42	—	—	—	—	Desgleichen
46,8	63,45	44	45	40	40	35	65	70?	41?	Technisches Ferrosilizium aus Witkowitz, sehr spröde und porös, rissig
		67	64	45	68	73	70			
50	66,5	42	55	46	48	—	—	48?	28?	Technisches Produkt unbekannter Herkunft, rissig
51,8	67,96	ganz ungleichmäßig						—	—	Technisches Ferrosilizium (von P. Fraenkel, Wien) zerbröckelte sogleich
65,9	79,23	10	12	16	20	16	—	15?	9?	Diese Probe war ein sehr spröder, grob-kristalliner Regulus
79,4	88,38	40	36	30	34	46	—	37?	21?	Sehr grob-kristalliner Regulus, ziemlich spröde
93,4	96,55	72	74	76	76	—	—	74	43	Technisches Ferrosilizium vom Elektrochem. Konsortium, Nürnberg

Tabelle über die Härtebestimmungen von Ferrosilizium (Shores Skleroskop).

Silizium Gewichts%	Silizium Atom%	Werte für U. H.					Im Mittel	Bemerkungen
0,01	0,04	14	14	13	15	14	14	Köpfe von Hufnägeln auf Schraubenmuttern gelötet
2,0	3,88	30	31	32	31	—	31	Der Aufguß, innen
7,5	13,80	49	50	51	51	48	50	Der Aufguß, innen
15,0	25,83	36	34	36	34	35	35	Der Aufguß im Innern
16	27,60	32	34	33	—	—	33	Technisches Ferrosilizium aus Witkowitz

Als gut vergleichbar können eigentlich nur die Werte bis 15 bzw. 16% Siliziumgehalt gelten, die bis 7,5% Si deutlich ein Ansteigen der Härte erkennen lassen. Von da ab sinkt die Härte wieder, eine Beobachtung, welche sich schon bei der Bearbeitung der Probestücke deutlich zu erkennen gab. Die Härte der höherprozentigen Ferrosiliziumsorten scheint sehr von den Abkühlungsbedingungen abzuhängen und es läßt sich hier nur sagen, daß ganz hochprozentiges Ferrosilizium härter ist, als etwa die Produkte mit 80 oder 60% Silizium.

Das Schaubild (siehe die Kurve des spezifischen Widerstandes und der Härte, Seite 82) zeigt das Verhalten der Eisensiliziumlegierungen mit niederem Siliziumgehalt am deutlichsten.

Vereinigte Kunstanstalten A.-G., München, Schellingstrasse 109.